Organische Siliziumverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Marianne Cauer
aus Berlin

Tag der Promotion: 28. Oktober 1918.

Referenten:

Professor Dr. Beckmann

Professor Dr. Gabriel

Druck von E. Buchbinder (H. Duske) in Neuruppin

Dem

Andenken meines Lehrers und Freundes

Gerhard Grüttner

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil 8

I. Synthesen mit Triäthyl-phenyl-silan 8
II. Synthesen mit p-Bromphenyl-siliziumtrichlorid 9
III. Synthesen mit Phenyl-p-bromphenyl-siliziumdichlorid 12
IV. Trialkyl-phenyl-silane 12
V. Silicole 13
VI. Verbindungen mit SiO-Metallbindung 14
VII. Cyklohexylverbindungen des Siliziums 15

Versuchsteil 16

I. Synthesen mit Triäthyl-phenyl-silan 16
II. Synthesen mit p-Bromphenyl-siliziumtrichlorid 17
III. Synthesen mit Phenyl-p-bromphenyl-siliziumdichlorid 24
IV. Trialkyl-phenyl-silane 27
V. Silicole 29
VI. Verbindungen mit SiO-Metallbindung 30
VII. Cyklohexylverbindungen des Siliziums 32

Vergleich der physikalischen Konstanten und ihre Bedeutung für die Atomrefraktion des Siliziums 35

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0007

Einleitung.

Organische Siliziumverbindungen sind bisher hauptsächlich mit verschiedenen aliphatischen Radikalen dargestellt worden von Bygdén zwecks Vergleichs der physikalischen Konstanten. Außer wenigen Siliziumverbindungen mit unsubstituierten Phenylgruppen wie Trimethyl-phenyl-silan[1]) $(CH_3)_3SiC_6H_5$ und Triäthyl-phenyl-silan[2]) $(C_2H_5)_3SiC_6H_5$ sind noch einige weitere neuartige Körper bekannt geworden durch die Arbeiten von Grüttner und Krause[3]), die kernhalogensubstituierte Siliziumkohlenwasserstoffe zu neuartigen Synthesen verwandten. Ich suchte nun im Anschluß an letztere Arbeiten, hauptsächlich auch mittels Kernhalogensubstitution, möglichst zahlreiche neue Siliziumkohlenwasserstoffe mit verschiedenen aromatischen und aliphatischen Radikalen darzustellen, einerseits, zwecks weiteren Ausbaues der noch in den Anfängen steckenden organischen Chemie des Siliziums, die wegen der nahen Beziehungen zum Kohlenstoff besonderes Interesse bietet, andererseits zur Erforschung der Lehre von der Atomstruktur; zeigt sich doch gerade beim Silizium durch die Arbeiten Bygdéns wie auch beim Blei durch die Arbeiten von Grüttner und Krause[4]), daß die Atomrefraktion eines Elementes keineswegs, wie früher angenommen wurde, eine Konstante ist, sondern gesetzmäßigen Schwankungen unterworfen ist.

---

[1]) Z. f. ph. Chem. 1915, S. 243.
[2]) Ladenburg, A. 138, 20.
[3]) B. 50. 1917. 1559.
[4]) Diss. 1917. Berlin.
[5]) A. 173, 151 ff.

Theoretischer Teil.

I. Synthesen mit Triäthyl-phenyl-silan.

Nitrierung.

Versuche, die Alkyl- oder Arylgruppen von Siliziumkohlenwasserstoffen zu substituieren und die entstandenen Verbindungen weiterhin synthetisch zu verwenden, sind bei aliphatischen Siliziumverbindungen schon von Friedel und Krafts[5]), beim aromatischen Triäthyl-phenyl-silan von Ladenburg[1]) unternommen worden, der letztere Verbindung in ein Chlorid mit einem reaktionsfähigen Chloratom verwandelte. Die jedoch bei einfacher Substitution innerhalb von aromatischen, anderwärts gebundenen Gruppen auftretenden Schwierigkeiten der Trennung der verschiedenen Isomeren beabsichtigte ich durch mehrfache, auf einmal stattfindende Substitution zu vermeiden.

Zu den ersten Versuchen benutzte ich als Ausgangsmaterial Triäthyl-phenyl-silan, von dem aus ich durch Nitrierungsversuche bei tiefer Temperatur nach I. von Braun[2]) zu Tetranitroderivaten zu gelangen suchte, da diese wegen der Möglichkeit der Reduktion zu Aminoverbindungen ein besonders geeignetes Material schienen zu weiteren neuartigen Synthesen. Diese Versuche verliefen leider negativ, da trotz größter Umsicht bei den Versuchsbedingungen — es wurde bei Kühlung mit flüssiger Luft gearbeitet — das Molekül stets aufgespalten wurde zu nitrophenolartigen Körpern und Verharzungsprodukten der Äthylgruppen.

Bromierung.

Ebenfalls ein negatives Resultat hatte ich darauf bei dem Versuch, reaktionsfähige Bromatome direkt in den Benzolkern von Triäthyl-phenyl-silan einzuführen durch Bromierung mit Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid als Katalysator bei möglichst tiefer Temperatur und geringer Belichtung. Es fand zwar eine

---

[1]) A. 138, 20.
[2]) B. 46. 1913. 1511.

lebhafte Bromierung unter Bromwasserstoffentwicklung statt, die aber nur zu oberhalb 270° schmelzenden, braunen Kristallen von Perbrombenzol führte.

II. Synthesen mit p-Bromphenyl-siliziumtrichlorid.

Da die Schwierigkeiten einer direkten Reaktionsfähigkeit der Phenylgruppe im Triäthyl-phenyl-silan sich so als zu groß erwiesen hatten, benutzte ich nun kernhalogensubstituierte Siliziumkohlenwasserstoffe zu neuen Synthesen, worüber schon Grüttner und Krause berichtet hatten.

Als Ausgangsmaterial verwandte ich ausschließlich das am leichtesten zugängliche p-Bromphenyl-siliziumtrichlorid[1]), aus dem ich zunächst durch Umsetzung mit Alkoholen eine Reihe von Estern der Form p-Br $C_6H_4Si(OAlk)_3$ dargestellt habe. Auch in diesen Estern ist das kerngebundene Bromatom reaktionsfähig gegen Magnesium, doch erscheint diese Reaktion zu weiteren Synthesen wenig brauchbar, weil die Alkylsiliconsäureester bei längerer Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden uneinheitliche Kondensationsprodukte ergeben[2]).

Dagegen benutzte ich die bereits beschriebene Magnesiumverbindung des Triäthyl-p-bromphenyl-monosilans[1]) zu verschiedenartigen Synthesen. Zunächst untersuchte ich ihre Reaktionsfähigkeit mit Aldehyden, um mittelst Zwischenlagerung der Aldehydgruppe zwischen das Brom- und Magnesiumatom und nachherige Zersetzung mit Wasser zu Körpern mit alkoholischen Seitenketten im Benzolkern zu gelangen. Während aus Triäthyl-phenyl-magnesiumbromid und Formaldehyd der erwartete primäre Alkohol nur in mangelhafter Ausbeute und zweifelhafter Reinheit zu gewinnen war, verlief die Einwirkung von Acetaldehyd (nicht Paraldehyd) recht glatt, die der höheren Aldehyde auch noch leidlich, so daß siliziumhaltige, aromatische Alkohole nach dieser Reaktion zugänglich sind. Beim Formaldehyd findet offenbar bei der Wasserzersetzung des Anlagerungsproduktes sogleich wieder Abspaltung der endständigen Gruppe unter Rückbildung von Triäthyl-phenyl-monosilan statt; denn der erhebliche, aus der fraktionierten Destillation des Reaktionsproduktes gewonnene Vorlauf zeigte mit dem Abbeschen Refraktometer fast genau den Brechungsexponenten dieser Verbindung.

(n_D gef. 1,5028
n_D $(C_2H_5)_3SiC_6H_5$ 1,5003).

---

[1]) B. 50. 1917. 1559.
[2]) Kothinsky und Seregenkoff C 08 II. 1347.

Ein Versuch, die Hydroxyl-Gruppe des so mit Acetaldehyd gewonnenen Alkohols 1 [p-Triäthyl-silyl-phenyl-]äthanols (1) $(C_2H_5)_3 Si C_6H_4 CH(OH) CH_3$ mittels rauchender Salzsäure im Rohr bei ca. 100° durch Chlor zu ersetzen, führte merkwürdigerweise zu einer Abspaltung der Phenylgruppe vom Silizium unter Bildung von Triäthyl-phenyl-silicol (Sdp.$_{760}$ 154). Diese Reaktion hatte ich nicht erwartet, da angeblich[1]) nicht einmal Chlor und Brom die Phenylgruppe des Triäthyl-phenyl-silans abspalten soll. Wenn auch die weitere synthetische Verwendung der siliziumhaltigen aromatischen Alkohole durch die geringe Haftfestigkeit des Siliziums am Phenyl unmöglich gemacht wurde, so zeigte mir doch jene Reaktion einen Weg zur Gewinnung der bisher auch nach den neueren Methoden[2]) nur sehr schwer zugänglichen, rein aliphatischen Trialkylsilicole; denn auch die leichterhältlichen Trialkyl-phenyl-silane gehen beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Trialkylsilicole über. Diese bei den aromatischen Alkoholen entdeckte Reaktion bildete dann im späteren Verlauf meiner Untersuchungen die Grundlage für eine Reihe von neuen, sauerstoffhaltigen Siliziumverbindungen, auf die ich noch später zurückkommen werde.

Jodverbindungen.

Zunächst führte ich die Untersuchungen mit der Magnesiumverbindung des Triäthyl-p-bromphenyl-monosilans fort und gelangte durch Zugabe von Jod in berechneter Menge und nachfolgende Zersetzung mit Wasser sehr glatt zum Triäthyl-p-jodphenyl-monosilan, das ich nach Willigerodt und Lewino[3]) in Eisessig gelöst durch einen Chlorstrom in das Triäthyl-phenyl-monosilan-p-jodidchlorid verwandelte. Da diese Verbindung wider Erwarten auch aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Ligroin, nicht kristallisierte, verarbeitete ich das Reaktionsprodukt durch Eingießen in konzentrierte Lauge sogleich auf die Jodosoverbindung, $(C_2H_5)_3 Si\text{-}p\text{-}C_6H_4 JO$, wobei wiederum ein Öl entstand, das, in ätherischer Lösung angesäuert, sofort aus Jodkalium Jod in Freiheit setzte, ein Zeichen, daß in der Tat die erwartete Verbindung vorlag. Ich hatte ursprünglich die Absicht, diese Versuche im größeren Maßstab weiterhin auf Jodo- und Jodiniumverbindungen auszudehnen, die durch die Möglichkeit der Bildung von komplexen Doppelsalzen die verschiedenartigsten neuen Verbindungen mit Silizium im Molekül versprachen. Ich mußte aber leider die Versuche in dieser Richtung abbrechen, da die Verbindungen wegen der leichten Zersetzlichkeit

[1]) Ladenburg. A. 173, 151 ff.
[2]) Kipping und Hackford. C. 1911. I. 978.
[3]) J. f. p. Chem. 1904. 321.

und Explosivität nicht durch Destillieren im Vakuum gereinigt werden können, und die Trennung und Isolierung durch Kristallisation wegen der geringen Kristallisationsfähigkeit der Körper sich als unmöglich erwies.

Organische Siliziumverbindungen mit 2 Siliziumatomen.

Durch Umsetzung der Magnesiumverbindung des Triäthyl-p-bromphenyl-monosilans mit Siliziumtetrachlorid gelang es mir dann, einen Körper mit 2 Siliziumatomen im Molekül, das [p-Triäthyl-silyl-phenyl]siliziumtrichlorid $p\text{-}(C_2H_5)_3SiC_6H_4SiCl_3$, darzustellen, das mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in p-Bis-triäthyl-silylbenzol $(C_2H_5)_3SiC_6H_4Si(C_2H_5)_3$ überging. Nach den Angaben Ladenburgs[1]) über die Einwirkung von Halogen auf Triäthyl-phenyl-monosilan mußte ich erwarten, daß durch Einwirkung von Brom auf jene Verbindung wenigstens zum Teil ein kernbromiertes Produkt entstände, das zu weiteren Synthesen brauchbar gewesen wäre. Es zeigte sich jedoch, daß selbst in Gegenwart eines Katalysators durch Brom keinerlei Substitution zu erzielen ist, vielmehr die Verbindung vollkommen in 2 Mol. Triäthyl-silylbromid und 1 Mol. Paradibrombenzol gespalten wird nach der Gleichung
$(C_2H_5)_3SiC_6H_4Si(C_2H_5)_3 + 4\ Br = 2\ (C_2H_5)_3SiBr + p\text{-}C_6H_4Br_2$.
Da diese Reaktion höchstwahrscheinlich allgemeingültig ist, würde sich hierdurch ein Weg zur Darstellung einiger, bisher gleichfalls sehr schwer zugänglicher Trialkyl-siliziumhalogenide eröffnen.

Noch auf andere Weise versuchte ich, eine Verbindung mit mehreren Siliziumatomen im Molekül darzustellen mittels Fittigscher Synthese aus 8 Atomen Natrium, 1 Mol. Siliziumtetrachlorid und 4 Mol. Triäthyl-p-chlorphenyl-monosilan nach der Gleichung

$$SiCl_4 + 8\ Na + 4\ p\ Cl\,C_6H_4Si(C_2H_5)_3$$

$$= (C_2H_5)_3SiC_6H_4\text{—}\underset{\displaystyle C_6H_4Si(C_2H_5)_3}{\overset{\displaystyle C_6H_4Si(C_2H_5)_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}\text{—}C_6H_4Si(C_2H_5)_3 + 8\ NaCl.$$

Trotz einer nach Katalyse mit Essigester lebhaften, lang andauernden Reaktion konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt isoliert werden. Dagegen gelang es mir, aus Diphenyl-siliziumdichlorid, das bei der Darstellung von Phenyl-siliziumtrichlorid als Nebenprodukt gewonnen wurde, und Natrium in Xyollösung das Tetraphenyl-disilan rein darzustellen nach der Gleichung:

$$2\ (C_6H_5)_2SiCl_2 + 4\ Na = (C_6H_5)_2Si = Si(C_6H_5)_2 + 4\ NaCl.$$

---

[1]) Ladenburg A. 173. 151 ff.

III. Synthesen mit Phenyl-p-bromphenyl-siliziumdichlorid.

Um zu prüfen, ob die Reaktionsfähigkeit des Bromatoms im Triäthyl-p-bromphenyl-monosilan gegen Magnesium durch die Einwirkung schwerer Gruppen herabgemindert wird, stellte ich dann das Phenyl-p-bromphenyl-siliziumdichlorid $(C_6H_5)\,p\,(C_6H_4Br)\,SiCl_2$ und aus diesem den Äthylester und das Diäthyl-phenyl-p-bromphenyl-monosilan[4] dar. Hierbei wurde infolge der zum quantitativen Ersatz der Chloratome nötigen energischen Einwirkung des Äthylmagnesiumbromids auch das kerngebundene Bromatom angegriffen unter Bildung von Diäthyl-phenyl-p-äthylphenyl-monosilan $(C_2H_5)_2Si\,C_6H_5\,(C_6H_4\,C_2H_5)$. Ebenso konnte ich durch Behandlung von Triäthyl-p-bromphenyl-monosilan mit Äthylmagnesiumbromid bei höherer Temperatur neben hochsiedenden, kompliziert zusammengesetzten Verbindungen auch Triäthyl-p-äthylphenyl-monosilan erhalten. Hierdurch erklären sich die beträchtlichen, fast bromfreien Vorläufe, die ich bei der Darstellung größerer Mengen von Triäthyl-p-bromphenyl-monosilan regelmäßig beobachtete. Es scheint also, daß die Synthese kernhalogensubstituierter Siliziumkohlenwasserstoffe in der verhältnismäßig großen Beweglichkeit des Kernhalogenatoms bald eine Grenze findet.

Im Anschluß an diese Verbindungen mit 2 Äthylgruppen suchte ich dann auf direktem Wege Diäthyl-siliziumdichlorid darzustellen durch Zugabe der genau berechneten Menge von Äthylmagnesiumbromid zu Siliziumtetrachlorid bei tiefer Temperatur, die durch Kühlung mit flüssiger Luft erhalten wurde. Es zeigte sich jedoch, daß die Magnesiumverbindung in diesem Falle nicht im geringsten quantitativ reagiert, sondern daß stets ein Gemisch von verschiedenen Substitutionsprodukten, hauptsächlich Äthyl-siliziumtrichlorid, entsteht und daneben unangegriffenes Siliziumtetrachlorid zurückbleibt. Es erwies sich so als unmöglich, direkt aus Siliziumtetrachlorid Verbindungen mit zwei gleichartig substituierten Chloratomen darzustellen. Man muß stets den früher angegebenen Weg über ein monosubstituiertes Siliziumtetrachlorid einschlagen und dann die drei noch übrigen Chloratome nacheinander durch die gewünschten Radikale mittels Orgylmagnesiumhalogenide ersetzen. Eine gewisse Menge von Disubstitutionsprodukten gewinnt man dabei stets als Nebenprodukt bei der Ersetzung des ersten Chloratoms.

IV. Trialkyl-phenyl-silane.

Der weitere Gang meiner Untersuchungen wurde veranlaßt durch die oben erwähnte Reaktion der Abspaltung der Phenylgruppe aus 1 [p-Triäthyl-silyl-phenyl]äthanol (1) durch rauchende Salzsäure im Rohr bei ca. 90—140° etwa 6 Std. lang. Ich stellte zunächst

verschiedene Trialkyl-phenyl-silane der aus Phenyl-siliziumtrichlorid und Alkylmagnesiumhalogeniden, um aus ihnen dann durch Entfernung der Phenylgruppe bisher schwer zugängliche Trialkylsilicole zu erhalten. Es zeigte sich aber bei der Darstellung der Trialkyl-phenyl-silane, daß diese in umso geringeren Ausbeuten rein erhalten werden können, je höher die Alkylgruppen werden, da dann stets durch Wurtzsche Synthese zahlreiche Nebenprodukte entstehen, vielleicht infolge der zur Einführung der schweren Alkylgruppen notwendigen höheren Temperatur und längeren Einwirkungsdauer. Ich versuchte deshalb noch eine andere Darstellungsmethode durch Zugabe eines Gemisches von Phenyl-siliziumtrichlorid und Alkylchloriden zu Natriumpulver in Äther mit Essigester als Katalysator. Letztere erwies sich jedoch als wenig brauchbar, da trotz anfänglicher lebhafter Reaktion nur eine sehr geringe Menge des gewünschten Reaktionsproduktes von fraglicher Reinheit erhalten werden konnte. Die Fittigsche Synthese erwies sich also ebenso wie bei dem Versuch der Darstellung einer Verbindung mit 5 Siliziumatomen, dem Tetra[triäthyl-silyl-phenyl]silan, als wenig günstig, da offenbar stets komplizierte Nebenreaktionen eintreten, die die Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes in Frage stellen. Durch systematische Versuche müßte auch diese Methode zu einer brauchbaren ausgearbeitet werden.

Ich stellte nun im ganzen folgende homologe Reihe von Trialkyl-phenyl-silanen dar: Trimethyl-phenyl-silan $(CH_3)_3 Si C_6 H_5$, Triäthyl-phenyl-silan $(C_2 H_5)_3 Si C_6 H_5$, — diese beiden sind durch die Arbeiten Bygdéns[1]) und Ladenburgs[2]) bekannt — ferner Tripropyl-phenyl-silan $(C_3 H_7)_3 Si C_6 H_5$, Triisobutyl-phenyl-silan $(i C_4 H_9)_3 Si C_6 H_5$ und Triisoamyl-phenyl-silan $(i C_5 H_{11})_3 Si C_6 H_5$.

V. Silicole.

Zur Weiterverarbeitung auf Silicol im größeren Maßstab eignete sich nur das Triäthyl-phenyl-silan. Beim Trimethyl-phenyl-silan sind das abgespaltene Benzol und das Trimethylsilicol nicht zu trennen wegen des fast gleichen Siedepunktes. Ich versuchte zwar durch Eingießen des Reaktionsproduktes in mit flüssiger Luft abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure das Silicol vom Benzol zu trennen, erhielt aber dann aus der Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser ein Öl von uneinheitlichem Siedepunkt (ca. $_{760}100^0$), das wahrscheinlich aus Oxyd des Silicols und etwas Benzol bestand. Man müßte vielleicht, um größere Mengen Trimethylsilicol darzustellen, vom p-Bromphenyl-trimethyl-silan p $(Br C_6 H_1) Si (CH_3)_3$ ausgehen und hier die Bromphenylgruppe abspalten. Da Brombenzol viel höher siedet als Trimethylsilicol, könnte dieses dann als Vorlauf gewonnen werden.

[1]) Z. f. phys. Chem. 1915, 246.
[2]) A. 138. 20.

Aus dem Triäthyl-phenyl-silan stellte ich eine größere Menge Triäthylsilicol dar. Die Abspaltung der Phenylgruppe im Rohr mit rauchender Salzsäure verlief nicht quantitativ. Aus einer Reihe von Versuchen stellte ich fest, daß das Optimum der Reaktionstemperatur etwa bei 90—140° liegt. Erhitzt man stärker, so ist Gefahr vorhanden, daß auch die Äthylgruppen abgespalten werden. Ich erhielt stets nur etwa die Hälfte der theoretischen Menge an Silicol und gewann einen erheblichen Anteil von unverändertem Triäthyl-phenyl-silan zurück, da man es offenbar bei dieser Reaktion mit einem Gleichgewichtszustand zu tun hat, der sich gemäß dem Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetz einstellt.

Beim Tripropyl-phenyl-silan verlief die Reaktion ähnlich wie beim Triäthyl-phenyl-silan. Da das Tripropylsilicol aber wegen spontaner Wasserabspaltung für weitere Versuche nicht zu verwenden war, verzichtete ich auf die Darstellung größerer Quantitäten.

Weil die höheren Trialkyl-phenyl-silane, wie schon oben erwähnt wurde, ziemlich schwierig in größeren Mengen rein darzustellen sind, sah ich bei ihnen ab von der Weiterverarbeitung auf Silicole.

VI. Verbindungen mit SiO-Metallbindung.

Das Triäthylsilicol verwandte ich nun zur Synthese von verschiedenen neuartigen Verbindungen, die ein an Silizium und ein anderes Metallatom gebundenes Sauerstoffatom enthalten. Sämtliche Körper dieser Art sind äußerst empfindlich gegen Luft und Wasser wegen der Labilität der SiO Me-Bindung, so daß ihre Darstellung nur mit der größten Vorsicht möglich war.

Zunächst gelang es mir, das Triäthyl-silyl-triäthyl-zinnoxyd $(C_2H_5)_3SiOSn(C_2H_5)_3$ herzustellen, indem ich das Natriumsalz des Triäthylsilicols in ätherischer Lösung auf Triäthylzinnchlorid einwirken ließ, wobei sich Natriumchlorid ausschied.

In derselben Weise wurde Triäthyl-silyl-triäthyl-bleioxyd $(C_2H_5)_3SiOPb(C_2H_5)_3$ hergestellt aus Triäthylsilicolnatrium und Triäthylbleibromid. Ein Versuch, an Stelle des Metallatomes eine Alkylgruppe einzuführen, verlief ziemlich ergebnislos. Ich erhitzte Triäthylsilicolnatrium in Lösung von Benzol im Rohr bei 150° etwa 12 Std. lang mit einem Überschuß von Äthyljodid. Es trat zwar eine geringe Abscheidung von Jodnatrium ein, die sich nach nochmaliger Zugabe von Äthyljodid und weiterem 12stündigen Erhitzen noch vermehrte. Ich konnte aber dann bei der Destillation des Reaktionsproduktes nach Filtration vom Natriumjodid fast kein Triäthyl-oxäthyl-silan $(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$ isolieren, da zum größtenteil unverändertes Äthyljodid als Vorlauf überging. Dieses Ergebnis war sehr zu bedauern, da die erwartete Verbindung in optischer Hinsicht besonderes Interesse bot wegen der SiO-Bindung.

Fast ebenso schwierig war die Darstellung von Triäthyl-oxäthyl-blei $(C_2H_5)_3PbOC_2H_5$ aus Triäthylbleibromid und Natriumalkoholat, das ich deshalb möglichst rein zu erhalten wünschte, um den Wert der Atomrefraktion des an Sauerstoff gebundenen Bleis zu erfahren, der von Wichtigkeit war für die oben erwähnte Bleiverbindung.

Außer der siliziumhaltigen Zinn- und Bleiverbindung, stellte ich noch das Bis[triäthyl-siloxyl]phenylphosphin

$$C_6H_5P\begin{matrix}OSi(C_2H_5)_3\\ OSi(C_2H_5)_3\end{matrix}$$ dar aus 1 Mol.

Dichlorphenyl-phosphin und 2 Mol. Triäthyl-silicolnatrium. Dieser Körper ist ganz besonders empfindlich gegen Luft wegen der spontanen Hydroxydbildung. Er konnte deshalb nicht optisch untersucht werden.

VII. Cyklohexylverbindungen des Siliziums.

Den Abschluß meiner experimentellen Untersuchungen über organische Siliziumverbindungen bildete dann eine Reihe von Körpern, die an Stelle einer Phenylgruppe einen Cyklohexylring enthielten, in welchem durch Hydrierung die den aromatischen Charakter verursachenden Doppelbindungen entfernt sind. Derartige Verbindungen schienen mir besonderes Interesse zu bieten wegen der Möglichkeit, durch Vergleich genauer den Einfluß der Doppelbindungen der Phenylgruppe feststellen zu können. Die Darstellungsmethode dieser Körper war genau dieselbe, wie diejenige der entsprechenden Phenylverbindungen, nur wandte ich an Stelle des Phenyl-magnesiumbromids Cyklohexyl-magnesiumbromid an. Das erforderliche Cyklohexylbromid gewann ich nach einem Verfahren von Freundler und Damond[1]) aus Cyklohexanol und Phosphortribromid.

Die erste Verbindung dieser Art ist das Trimethyl-cyklohexyl-silan $C_6H_{11}Si(CH_3)_3$, das ich aus unfraktioniertem Cyklohexyl-siliziumtrichlorid und überschüssigem Methylmagnesiumbromid gewann. Dabei erhielt ich als Nebenprodukte Dicyklohexyl-dimethyl-silan $(C_6H_{11})_2Si(CH_3)_2$ und Tricyklohexyl-methyl-silan $(C_6H_{11})_3SiCH_3$. Ferner stellte ich Cyklohexyl-triäthyl-silan $(C_6H_{11})Si(C_2H_5)_3$ und Cyklohexyl-tripropyl-silan $(C_6H_{11})Si(C_3H_7)_3$ dar aus Cyklohexylsiliziumtrichlorid und einem Überschuß der entsprechenden Alkylmagnesiumhalogenide.

Analog der Darstellung von Triäthylsilicol aus Triäthyl-phenyl-silan machte ich einen Versuch zur Abspaltung der Cyklohexylgrupge vom Triäthyl-cyklohexyl-silan mit rauchender Salzsäure etwa 6 Std. im Rohr bei 120°. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab nur eine ganz geringe Menge Triäthylsilicol und zum größten Teil unangegriffenes Triäthyl-cyklohexyl-silan, ein Zeichen, daß die Cyklohexylgruppe fester am Siliziumatom haftet als die Phenylgruppe.

[1]) C. 05. II. 1429.

Versuchsteil.

I. Synthesen mit Triäthyl-phenyl-silan.

Nitrierung.

20 g $(C_2H_5)_3SiC_6H_5$ wurden in etwa $1^1/_2$ Std. ganz langsam eingetropft in 100 ccm rauchende Salpetersäure (s = 1,52), die durch Eingießen von flüssiger Luft auf ca. — 30 bis — 50° gehalten wurde. Nach 25 Tropfen wurde von neuem mit flüssiger Luft gekühlt, um so stärkere Erwärmung, Oxydation und die Gefahr der Bildung von Stickoxyddämpfen zu vermeiden. Das $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$ reagierte sofort beim Eintropfen mit der Salpetersäure, was an der Rotfärbung zu erkennen war. Zum Schluß wurde der stark abgekühlte Inhalt des Nitrierungskolbens in Eiswasser gegeben, wobei keine Reaktion eintrat. Dann wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit Na_2CO_3 und H_2O mehrmals gewaschen, der Äther über Chlorkalzium abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 16 mm Druck fraktioniert, wobei zunächst von 62—104° ein grüngefärbtes Destillat, wahrscheinlich verunreinigtes Nitrobenzol, überging; dann folgte von 104—140° ohne richtigen Siedepunkt reines Nitrobenzol, und von 140° ab kristallisierte das Destillat, Dinitrobenzol, im Kühler. Im Kolben verblieb ein verharzter Rückstand.

Bromierung.

Zu dem Bromierungsversuch stellte ich zunächst frisches Aluminiumbromid dar in einer Retorte aus metallischem Aluminium durch Zutropfen von Brom, wobei sich unter Feuererscheinung Aluminiumbromid bildete. Dann wurden 5 g $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$ unter Eiskühlung möglichst im Dunkeln langsam eingetropft in einen Kolben, in dem sich die berechnete Menge Brom [22,9 g = 11 Atome Brom auf 1 Mol. $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$] und das Aluminiumbromid befanden. Es trat eine heftige Reaktion ein unter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Zum Schluß wurde auf einem Wasserbad erwärmt, dann mit Benzol verdünnt, in Wasser gegossen zur Zersetzung des Aluminiumbromids, wobei ein graubrauner, vielleicht von Kieselsäure herrührender Rückstand blieb. Dann wurde die

Benzolschicht abgetrennt, mit etwas Salzsäure, Wasser, Alkali und wieder Wasser gewaschen und das Benzol in einer Porzellanschale abgedampft. Es blieb ein braunes, nach bromiertem Benzol riechendes, kristallisiertes Produkt zurück, das wegen geringer SiO_2-Mengen aus siedendem Benzol umkristallisiert wurde. Die nadelförmigen Kristalle, Perbrombenzol, zeigten einen über 270° liegenden Schmelzpunkt.

II. Synthesen mit p-Bromphenyl-siliziumtrichlorid.

Ester der p-Bromphenyl-kieselsäure.

Etwa 20 g p-Bromphenyl-siliziumtrichlorid[1]) wurden langsam unter Kühlung zu der etwa dreifach berechneten Menge Alkohol zugetropft. Nach Beendigung der durch schwache Erwärmung kenntlichen Reaktion wurde der überschüssige Alkohol bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei die Ester in einer Ausbeute von etwa 50 % der berechneten Menge neben beträchtlichen Mengen viel höher siedender Verbindungen erhalten wurden. Die Ester sind farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser ziemlich rasch zersetzt werden. In ätherischer Lösung reagieren sie lebhaft mit angeätztem Magnesium.

Methylester. p Br C_6H_4 Si $(OCH_3)_3$.

Sdp.$_{13,5}$ 136°. $d_4^{16,5}$(Vac.) = 1,3525; d_4^{20} (Vac.) = 1,3493.

$n_{H\alpha}$ = 1,50791; n_D = 1,51210; $n_{H\beta}$ = 1,52296 bei 16,5°.

Aethylester. p-Br C_6H_4 Si $(OC_2H_5)_3$.

Sdp.$_{12}$ 149—150°.

$d_4^{16,6}$ (Vac.) = 1,2276; d_4^{20} (Vac.) = 1,2244;

$n_{H\alpha}$ = 1,48872; n_D = 1,49247; $n_{H\beta}$ = 1,50206 bei 15,4°.

0,1980 g Sbst.: 0,3268 g CO_2; 0,1080 g H_2O.

0,4320 g Sbst.: 0,0808 g SiO_2.

$C_{12}H_{19}BrO_3Si$(319,4). Ber. C 45,1; H 6,0; Si 8,9.

Gef. C 45,0; H 6,1; „ 8,8.

Propylester. p-Br C_6H_4 Si $(OC_3H_7)_3$.

Sdp.$_{14}$ 175—176°.

$d_4^{18,8}$ (Vac.) = 1,1564; d_4^{20} (Vac.) = 1,1553;

$n_{H\alpha}$ = 1,48144; n_D = 1,48497; $n_{H\beta}$ = 1,49386; $n_{H\gamma}$ = 1,50129 bei 16,6°.

0,4886 g Subst.: 0,8904 g CO_2; 0,3100 g H_2O.

$C_{15}H_{25}O_3BrSi$(361,4). Ber. C 49,8; H 7,0.

Gef. C 49,7; H 7,1.

[1]) Ladenburg, A. 173, 1541.

Isobutylester. p-Br C_6H_4 Si (O i C_4H_9)$_3$.

$Sdp._{14} = 190—191^0$.

$d_4^{17,2}$ (Vac.) = 1,0949; d_4^{20} (Vac.) = 1,0923;

$n_{H\alpha} = 1,47531$; $n_D = 1,47865$; $n_{H\beta} = 1,48698$; $n_{H\gamma} = 1,49424$ bei $14,9^0$.

0,3670 g Subst.: 0,7145 g CO_2; 0,2590 g H_2O.

$C_{18}H_{31}O_3BrSi$ (403,5). Ber. C 53,5; H 7,7.
Gef. C 53,1; H 7,9.

Siliziumhaltige aromatische Alkohole.

Zunächst wurde eine größere Menge Triäthyl-p-bromphenylmonosilan (C_2H_5)$_3$ Si-p-C_6H_4 Br dargestellt aus p-Br C_6H_4 Si Cl_3 und überschüssigem Äthylmagnesiumbromid[1]). Die Herstellung dieses Körpers ist mit erheblicher Mühe verbunden, da wegen stets nachträglich ausfallender Magnesiumsalze die Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes infolge starken Schäumens große Schwierigkeiten bereitet.

Zu der Magnesiumverbindung aus 0,1 Mol. Triäthyl-p-bromphenylmonosilan in etwa 100 g absolutem Äther wurde die doppelt berechnete Menge des Aldehyds unter Kühlung langsam zugegeben (der Formaldehyd wurde aus Trioxymethylen durch Erwärmung entwickelt und durch einen Stickstoffstrom in die Ätherlösung der Magnesiumverbindung übergeleitet). Der Acetaldehyd ergab eine sehr heftige, die übrigen Aldehyde (Propion-, Butyr-, Isobutyr-aldehyd) eine deutlich merkbare Reaktion. Nach vierstündigem Kochen wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. die Ätherschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter 16 mm Druck fraktioniert. Beim Formaldehyd konnte trotz systematischer fünfmaliger Fraktionierung kein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten werden. Bei den übrigen Aldehyden ging zunächst bis etwa 155^0 ohne richtigen Siedepunkt ein erheblicher Vorlauf über. Dann folgte die den Alkohol enthaltende Hauptfraktion bis etwa 205^0. Im Kolben verblieb nur ein geringer, sehr hoch siedender Rückstand. Aus der Hauptfraktion konnte bei wiederholter Destillation das 1 [Triäthylsilylphenyl-]äthanol (1) in befriedigender, die anderen Alkohole nur in sehr geringer Ausbeute rein erhalten werden. Sämtliche Alkohole sind farblose, dickliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) B. 50, 1559, 1917.

1 [p-Triäthyl-silylphenyl]-äthanol (1). $(C_2H_5)_3$ Si C_6H_4 CH (OH) CH_3.

Sdp.$_{14,5}$ 173—174°.

$d_4^{19,5}$ (Vac.) = 0,9601; d_4^{20} (Vac.) = 0,9596.

$n_{H\alpha}$ = 1,51404; n_D = 1,51822; $n_{H\beta}$ = 1,52885; $n_{H\gamma}$ = 1,53810 bei 17,2°.

$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\alpha}$ = — 0,00042; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_D$ = — 0,00042; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\beta}$ = — 0,00043.

0,4026 g Sbst.: 1,0464 g CO_2; 0,3706 g H_2O; 0,6792 g Sbst.: 0,1714 g SiO_2.

$C_{14}H_{24}OSi$ (236,5). Ber. C 71,0; H 10,2; Si 12,0.
Gef. C 70,9; H 10,3; Si 11,8.

1 [p-Triäthyl-silylphenyl]-propanol (1). $(C_2H_5)_3$ Si C_6H_4 CH (OH) CH_2CH_3.

Sdp.$_{16,5}$ = 185°.

$d_4^{17,0}$ (Vac.) = 0,9603; d_4^{20} (Vac.) = 0,9575.

$n_{H\alpha}$ = 1,51243; n_D = 1,51661; $n_{H\beta}$ = 1,52734 bei 18,0°.

0,2538 g Subst.: 0,6663 g CO_2; 0,2404 g H_2O.

$C_{15}H_{26}OSi$ (250,5). Ber. C 71,8; H 10,5.
Gef. C 71,6; H 10,6.

1 [p-Triäthyl-silylphenyl]-n-butanol (1). $(C_2H_5)_3$ Si C_6H_4 CH (OH) CH_2 CH_2CH_3.

Sdp.$_{21}$ = 199—201°.

d_4^{14} (Vac.) = 0,9546; d_4^{20} (Vac.) = 0,9490.

$n_{H\alpha}$ = 1,50373; n_D = 1,50754; $n_{H\beta}$ = 1,51737 bei 16,7°.

0,1886 g Subst.: 0,3144 g CO_2; 0,1156 g H_2O.

$C_{16}H_{28}OSi$ (264,5). Ber. C 72,6; H 10,7.
Gef. C 72,3; H 10.9.

1 [p-Triäthyl-silylphenyl]-i-butanol (1). $(C_2H_5)_3$ Si C_6H_4 CH (OH) CH $(CH_3)_2$.

Sdp.$_{18}$ = 190—192°.

$d_4^{17,5}$ (Vac.) = 0,9535; d_4^{20} (Vac.) = 0,9512.

$n_{H\alpha}$ = 1,50820; n_D = 1,51212; $n_{H\beta}$ = 1,52231 bei 19,2°.

$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\alpha}$ = — 0,00042; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_D$ = — 0,00043; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\beta}$ = — 0,00044.

0,1210 g Subst.: 0,3218 g CO_2; 0,1184 g H_2O.

$C_{16}H_{28}OSi$ (264,5). Ber. C 72,6; H 10,7.
Gef. C 72,5; H 10,9.

Triäthylsilicol. $(C_2H_5)_3Si(OH)$,
wurde durch Erhitzen des Triäthyl-silylphenyl-äthanols mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 100° erhalten.

$Sdp._{16,5} = 70,5.$

$d_4^{19,7}$ (Vac.) = 0,8650; d_4^{20} (Vac.) = 0,8647.

$n_{H\alpha} = 1,43393$; $n_D = 1,43639$; $n_{H\beta} = 1,44228$; $n_{H\gamma} = 1,44675$ bei 16,5°.

$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\alpha} = -0,00042$; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_D = -0,00043$; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\beta} = -0,00044$.

0,5388 g Subst.: 1,0728 g CO_2, 0,5922 g H_2O.

$C_6H_{16}OSi$ (132,4). Ber. C 54,4; H 12,2.
Gef. C 54,3; H 12,3.

Jodverbindungen von Triäthyl-p-bromphenyl-monosilan.

Triäthyl-p-jodphenyl-monosilan
$(C_2H_5)_3Si\text{-}p\text{-}C_6H_4J$.

Zu der Magnesiumverbindung aus 0,2 Mol. p-Br $C_6H_4Si(C_2H_5)_3$ in etwa 75 ccm absolutem Äther wurde die berechnete Menge Jod (50,8 g) pulverisiert unter Kühlung langsam zugegeben. Das Jod wurde fast vollständig aufgenommen. Dann wurde mit Wasser zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, mit H_2SO_3, KOH, H_2O gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakunm unter 17 mm Druck fraktioniert, wo nach einem geringen Vorlauf das $(C_2H_5)_3Si\text{-}p\text{-}C_6H_4J$ beim Siedepunkt$_{17}$ 172—173° überging. Physikalische Konstanten[1]).

Triäthyl-silyl-phenyl-p-Jodidchlorid[2])
$(C_2H_5)_3Si\text{-}p\text{-}C_6H_4JCl_2$ und

Triäthyl-p-Jodosophenyl-monosilan
$(C_2H_5)_3Si\text{-}p\text{-}C_6H_4JO$.

20 g Triäthyl-p-jodphenyl-monosilan wurden in etwa 30 ccm Eisessig gelöst und unter Schwenken des Kolbens ein trockener Chlorstrom eingeleitet, wobei eine schwache Erwärmung eintrat. Als diese nachließ, wurde noch etwa eine halbe Stunde Chlor eingeleitet, bis nichts mehr absorbiert wurde. Das Reaktionsprodukt wurde dann in Ligroin gegossen und, als keine Kristallisation eintrat, längere Zeit in einen Vakuumexsikkator gestellt, um das überschüssige Chlor und den größten Teil des Lösungsmittels zu entfernen. Da trotzdem keine Kristallisation erfolgte, wurde das

[1]) B. 50, 1917. 1565.
[2]) Willigerodt, Journ. f. pr. Chem. 69, 1904, 321.

Jodidchlorid gleich weiterverarbeitet zur Jodosoverbinduug durch Eingießen in konzentrierte Natronlauge. Da das Reaktionsprodukt sich wiederum als Öl ausschied, wurde mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen und eine Probe der Ätherlösung angesäuert und mit Jodkalium versetzt, wobei sofort Jodabscheidung eintrat. Der Rest des Äthers wurde sodann im Vakuumexsikkator entfernt. Von einer Analyse wurde wegen der Explosivität und der Zersetzlichkeit des Körpers abgesehen.

Organische Siliziumverbindungen mit 2 Siliziumatomen.

p-[Triäthyl-silyl-phenyl]-siliziumtrichlorid
$p\text{-}(C_2H_5)_3SiC_6H_4SiCl_3$.

Die Magnesiumverbindung aus 117 g p-Br $C_6H_5SiCl_3$ und 12 g Magnesium in etwa 200 ccm absolutem Äther wurde zu 100 g mit absolutem Äther verdünntem Siliziumtetrachlorid hinzugegeben, wobei eine nur mäßige Reaktion eintrat, die durch etwa dreistündiges Kochen vervollständigt wurde. Danach wurde vom ausgeschiedenen Magnesiumsalz abgegossen, dieses unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und die vereinigten Ätherlösungen auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde zunächst bei gewöhnlichem Druck im Ölbad bei zuletzt 250° Badtemperatur von Vorläufen befreit und alsdann ohne Rücksicht auf nachträglich ausgefallene Magnesiumsalze bei 16 mm Druck destilliert, wobei die Hauptfraktion (39 g) von 162° bis 163° überging, die bei nochmaliger Destillation reines $(C_2H_5)_3SiC_6H_4SiCl_3$ vom Sdp.$_{13,5}$ 173—176° ergab. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von stechendem Geruch, raucht an der Luft und wird durch Wasser sofort hydrolysiert.

p-Bis-triäthylsilyl-benzol
$(C_2H_5)_3SiC_6H_4Si(C_2H_5)_3$.

Zu der Magnesiumverbindung aus 97 g Äthylbromid (1,5fach berechnete Menge) und etwa 250 ccm absolutem Äther wurden 40 g p-Triäthyl-silyl-phenyl-siliziumtrichlorid $p\text{-}(C_2H_5)_3SiC_6H_4SiCl_3$ zugegeben, wobei eine mäßige Reaktion eintrat. Nach zweistündigem Kochen wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand noch 2 Std. auf 100° erhalten und der Äther auf das erkaltete Reaktionsprodukt zurückgegeben. Dann wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, mit H_2O gewaschen, der Äther über $CaCl_2$ abdestilliert und der Rückstand bei 16,5 mm über Natrium fraktioniert, wobei nach einem geringen Vorlauf eine große einheitliche Fraktion von 193—197° überging (15,5 g), die bei nochmaliger Destillation unter gleichen Bedingungen reines Bis-triäthylsilyl-benzol vom Sdp.$_{16,5}$ = 195—196° lieferte. Es verblieb ein geringer, wahrscheinlich durch Fittigsche Synthese

hervorgerufener Rückstand. Bis-triäthylsilyl-benzol ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch.

$d_4^{17,6}$ (Vac.) = 0,8989; d_4^{20} (Vac.) = 0,8967.

$n_{H\alpha}$ = 1,50555; n_D = 1,50942; $n_{H\beta}$ = 1,51945; $n_{H\gamma}$ = 1,52788 bei 15,7°.

$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\alpha}$ = — 0,00043; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_D$ = — 0,00041; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\beta}$ = — 0,00043; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\gamma}$ = — 0,00042.

0,3424 g Sbst. : 0,8826 g CO_2 0,1162 g H_2O;
0,5982 g Sbst. 0,2338 g SiO_2

$C_{18}H_{34}Si_2$ (306,9) Ber. C 70,4 H 11,2 Si 18,4
Gef. C 70,3 H 11,4 Si 18,3

Bromierung von p-Bis-triäthylsilyl-benzol.

Triäthyl-silyl-bromid
$(C_2H_5)_3SiBr$.

Zu 24,3 g p-Bis-triäthylsilyl-benzol mit etwas Eisenspänen als Katalysator wurde unter Kühlung und möglichst geringer Belichtung langsam reines Brom zugegeben. Hierbei trat eine heftige Reaktion ohne Bromwasserstoffentwicklung gleich an der Oberfläche ein, ehe das Brom das Eisen am Boden des Kolbens erreichte. Im ganzen wurden 4 At. Brom ohne wesentliche H Br-Entwicklung addiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann von dem mit Kristallnadeln von Dibrombenzol bedeckten Eisen abgegossen und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, wo nach geringem Vorlauf eine große einheitliche, an der Luft rauchende Fraktion von 155—180° überging; dann folgte Dibrombenzol, das im Kühler erstarrte. Bei nochmaliger Destillation der Fraktion 155—180 bei 24 mm Druck wurde reines Triäthyl-silylbromid vom $Sdp._{24}$ 66,5° erhalten, das entgegen den Literaturangaben an feuchter Luft lebhaft Bromwasserstoff abspaltet und durch kaltes Wasser sofort zersetzt wird. Infolge der Hydrolyse zeigt die Verbindung den charakteristischen kampferartigen Geruch des Triäthyl-silicols.

d_4^{20} (Vac.) = 1,1766; $n_{H\alpha}$ = 1,46402; n_D = 1,46705;
$n_{H\beta}$ = 1,47447; $n_{H\gamma}$ = 1,48074 bei 15,7°.

0,3794 g Sbst.: 0,3638 g AgBr

$C_6H_{15}BrSi$ (195,3). Ber. Br. 40,9.
Gef. Br. 40,8.

Versuch zur Darstellung von Tetra[triäthyl-silyl-phenyl]monosilan

$$(C_2H_5)_3Si\,C_6H_4-Si(C_6H_4\,Si(C_2H_5)_3)_3.$$

31,5 g p-Cl C_6H_4 Si $(C_2H_5)_3$ wurden mit 23,6 g $SiCl_4$ vermischt und mit etwas absolutem Äther verdünnt langsam am Rückfluß zugegeben zu 25 g Natriumpulver in etwa 150 ccm absolutem Äther und etwas Essigester als Katalysator. Nach allmählichem Eintritt der Reaktion wurde im Ölbad auf mäßiger Temperatur erhalten. Am nächsten Tage wurde neues Natriumpulver hinzugegeben und noch mehrere Stunden gekocht, dann das Reaktionsprodukt mit Alkohol und immer steigenden Mengen Wasser versetzt zur Zerstörung des überschüssigen Natriums und der Äther durch Abdunsten entfernt. Das bei der Reaktion entstandene Natriumchlorid war nun in der wässerigen Schicht enthalten. An der Oberfläche befand sich eine dicke, braune Schicht, die mit Benzol extrahiert wurde, aus der aber nach Abdunsten des Benzols kein einheitlicher, kristallisierender Körper erhalten werden konnte trotz mehrerer Versuche zur Umkristallisation aus den verschiedensten organischen Lösungsmitteln. Da der gewünschte Körper durch Kristallisation nicht zu erhalten und eine Reinigung durch Destillation infolge des voraussichtlich äußerst hohen Siedepunktes ausgeschlossen war, mußte ich auf weitere Versuche dieser Art verzichten.

Diphenyl-siliziumdichlorid $(C_6H_5)_2SiCl_2$

wurde aus den vereinigten Nachläufen bei verschiedenen Darstellungen von Phenyl-siliziumtrichlorid aus Phenylmagnesiumbromid und Siliziumtetrachlorid (500 g Siliziumtetrachlorid, 471 g C_6H_5Br, 72 g Mg) durch systematische Fraktionierung im Vakuum mit Aufsatz gewonnen und unterscheidet sich schon bei der ersten Destillation von dem niedriger siedenden rötlich gefärbten Hauptprodukt durch die mehr gelbliche Farbe. Es ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Öl von schwachem Geruch. Sdp.$_{16}$ 172—176°.

$$d_4^{18,0}\,(\text{Vac.}) = 1{,}2291;\quad d_4^{20}\,(\text{Vac.}) = 1{,}2273.$$

$$n_{H\alpha} = 1{,}57814;\quad n_D = 1{,}58393;\quad n_{H\beta} = 1{,}59875;\quad n_{H\gamma} = 1{,}61179$$

bei 16,2°.

Tetraphenyl-disilan $(C_6H_5)_2Si = Si(C_6H_5)_2$.

28 g Diphenyl-siliziumdichlorid wurden am Rückfluß zu 15 g Natriumpulver (berechnet 10,1 g) in etwa 200 ccm Xylol gegeben, wobei sofort eine heftige Reaktion unter äußerst lebhaftem Sieden des Xylols eintrat, die von selbst nach kurzer Zeit zu Ende ging.

Nach viertelstündigem Kochen wurde die siedende Xylollösung durch ein Faltenfilter vom überschüssigen Natrium abgegossen. Aus dem Filtrat kristallisierte das Tetraphenyl-disilan in schneeweißen kleinen Stäbchen mit rechtwinkliger Begrenzung, die starke Doppelbrechung zeigten. Der Natrium enthaltende Rückstand wurde mehrfach mit der Mutterlauge ausgekocht und daraus noch eine geringe Menge Tetraphenyl-disilan gewonnen. Die Kristalle wurden durch Abpressen und mehrfaches Waschen mit Äther gereinigt und getrocknet. Gesamtausbeute etwa 5 g. Die Kieselsäurebestimmung wurde nach den Angaben Bygdéns[1]) nach Art einer Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Quecksilber ausgeführt. Es zeigte sich jedoch durch mehrere Parallelversuche mit kieselsäurefreier Substanz, daß man stets etwa 4% Silizium zuviel findet, da das Glas entgegen den Angaben Bygdéns angegriffen wird. Als diese in Rechnung gestellt wurden, erwies sich der Prozentgehalt des Tetraphenyl-disilans an Silizium als der Theorie entsprechend.

0,2532 g Subst.: 0,7257 g CO_2, 0,1357 g H_2O.
0,1504 g „ : 0,4283 g CO_2, 0,0804 g H_2O.
0,0461 g „ : 0,0195 g SiO_2.

$C_{24}H_{20}Si_2$ (364,8). Ber. C 78,95, H 5,53, Si 15,52.
Gef. C 78,17, H 6,00, Si 19,8—4 = 15,8.
C 77,67, H 5,98.

III. Synthesen mit Phenyl-p-bromphenyl-siliziumdichlorid.

Phenyl-p-bromphenyl-siliziumdichlorid
(C_6H_5)-p-(C_6H_4Br) $SiCl_2$.

Zu 220 g frisch bei gewöhnlichem Druck destilliertem $C_6H_5SiCl_3$ in der etwa gleichen Menge absolutem Äther wurde die Magnesiumverbindung aus 265 g Dibrombenzol in Äther (110% der ber. Menge) langsam zugegeben, wobei eine mäßige Reaktion eintrat. Nach fünfstündigem Sieden unter Rückfluß wurde der Äther abgegossen, die Salzmasse unter Ausschluß von Feuchtigkeit scharf abgesaugt und mit Äther gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers und der Vorläufe aus den vereinigten Ätherlösungen unter gewöhnlichem Druck bei zuletzt 240° Badtemperatur wurde der Rückstand bei 13 mm Druck aus einem Metallbad destilliert, wobei eine Hauptfraktion von 180—225°, zum größten Teile gegen 200°, überging, aus der bei erneuter Destillation reines Phenyl-p-bromphenyl-siliziumdichlorid vom $Sdp._{14}$ 199—200° erhalten wurde. Das Dichlorid ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Öl.

[1]) Diss. Upsala 1916.

$d_4^{18,5}$ (Vac.) = 1,5019; d_4^{20} (Vac.) = 1,5005.
$n_{H\alpha}$ = 1,60294; n_D = 1,60921; $n_{H\beta}$ = 1,62531; $n_{H\gamma}$ = 1,63953
bei 19°.

0,2146 g Sbst.: 0,1830 g AgCl.

$C_{12}H_9BrCl_2Si$ (332,2). Ber. Cl 21,3
Gef. Cl 21,1.

Diäthoxy-phenyl-p-bromphenyl-monosilan

wurde analog den Estern des p-Bromphenyl-siliziumtrichlorids dargestellt aus ca. 20 g (C_6H_5)-p-$(C_6H_4Br)SiCl_2$ und überschüssigem Äthylalkohol. Die Destillation des Rohproduktes unter 16,5 mm Druck lieferte 2 Hauptfraktionen, eine von 200—245° und eine zweite von 310—320°. Erstere ergab bei erneuter Destillation reines Diäthoxy-phenyl-p-bromphenyl-monosilan vom $Sdp._{17}$ 201°, während aus letzterer ein bei 317—318° unter 20 mm Druck siedendes dickes Öl isoliert wurde, das sich nach dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung als symmetrisches Bis[äthoxy-phenyl-p-bromphenyl]disiloxan erwies. Analoge Verbindungen dürften die bei der Darstellung der Ester der p-Bromphenyl-kieselsäure erhaltenen hochsiedenden Rückstände sein.

C_6H_5-p-$BrC_6H_4Si(OC_2H_5)_2$.
$d_4^{21,5}$ (Vac.) = 1,2474; d_4^{20} (Vac.) = 1,2488.
$n_{H\alpha}$ = 1,54525; n_D = 1,55031; $n_{H\beta}$ = 1,56322; $n_{H\gamma}$ = 1,57467
bei 19,2°.

0,2020 g Sbst.: 0,4014 g CO_2, 0,0993 g H_2O

$C_{16}H_{19}O_2BrSi$ (251,4). Ber. C 54,6; H 5,4.
Gef. C 54,2; H 5,5.

symm. Bis[äthoxy-phenyl-p-bromphenyl-]disiloxan
$[(C_6H_5)$-p-$(BrC_6H_4)Si(OC_2H_5)]_2O$.
$Sdp._{20}$ 317—318°.
d_4^{22} (Vac.) = 1,3350; d_4^{20} (Vac.) = 1,3369.
$n_{H\alpha}$ = 1,57867; n_D = 1,58437; $n_{H\beta}$ = 1,59895; $n_{H\gamma}$ = 1,61146
bei 18,6°.

0,7978 g Sbst.: in 17,6 g Benzol, 0,420° Gefrierpunktserniedrigung
$C_{28}H_{28}Br_2O_3Si_2$ (634). M.G. Ber. 634, Gef. 550.

Diäthyl-phenyl-p-bromphenyl-monosilan (C_6H_5)-p-$(C_6H_4Br)Si(C_2H_5)_2$.

Zu der 2,5fachen ber. Menge Äthylmagnesiumbromid in absolutem Äther wurden 82 g (C_6H_5) p $(C_6H_4Br)SiCl_2$ zugegeben, wobei eine mäßige Reaktion eintrat. Nach mehrstündigem Kochen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand 3 Stunden auf

ca. 140° erhalten. Dann wurde der Äther auf das erkaltete Reaktionsprodukt zurückgegeben und dieses in bekannter Weise aufgearbeitet. Durch systematische Fraktionierung im Vakuum wurden 2 Hauptfraktionen über und unter 200° erhalten, von denen die hochsiedende ganz reines Diäthyl-phenyl-p-bromphenyl-monosilan vom $Sdp._{13,5}$ 203—203,5° lieferte. Der niedriger siedende Anteil wurde mit dem 5fachen Volumen Äther verdünnt, einige Zeit über Natriumpulver eingedampft, der Rückstand mit Äther extrahiert und die filtrierte Ätherlösung nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum fraktioniert, wobei nun Diäthyl-phenyl-p-äthylphenyl-monosilan vom $Sdp._{14}$ 169—170° erhalten wurde.

$(C_2H_5)_2\ C_6H_5\ (C_6H_4\ Br)\ Si.$

$d_4^{19,7}$ (Vac.) = 1,2156; d_4^{20} (Vac.) = 1,2153.

$n_{H\alpha}$ = 1,57794; n_D = 1,58351; $n_{H\beta}$ = 1,59781; $n_{H\gamma}$ = 1,61035 bei 17,9°.

0,4352 g Subst.: 0,9542 g CO_2, 0,2372 g H_2O.

1,4854 g Subst.: 0,2765 g SiO_2.

$C_{16}H_{19}\ Br\ Si$ (319,4). Ber. C 60,1; H 6,0; Si 8,9.
Gef. C 59,8; H 6,1; Si 8,7.

$(C_2H_5)_2\ Si\ (C_6H_5)\ (C_6H_4\ C_2H_5).$

$d_4^{19,0}$ (Vac.) = 0,9840; d_4^{20} (Vac.) = 0,9831.

$n_{H\alpha}$ = 1,55716; n_D = 1,56225; $n_{H\beta}$ = 1,57559; $n_{H\gamma}$ = 1,58713 bei 16,8°.

0,2914 g Subst.: 08980 g CO_2, 0,2396 g H_2O.

$C_{18}H_{24}\ Si$ (268,5). Ber. C 80,4; H 9,0.
Gef. C 80,3; H 9,2.

Triäthyl-p-äthylphenyl-monosilan. $(C_2H_5)_3\ Si\ C_6H_4\ C_2H_5$.

Zu der Magnesiumverbindung aus 103 g C_2H_5Br wurden 46 g p-Bromphenyl-siliziumtrichlorid zugegeben und 2 Stunden gekocht, der Äther abdestilliert, der Rückstand 10 Stunden im Ölbad auf 180° erhalten und wie gewöhnlich aufgearbeitet. Die erste Destillation unter 19 mm Druck lieferte folgendes Ergebnis:

—145°	9,3 g
145—164°	4,2 g
164—185°	2,1 g
185—195°	1,0 g
Rückstand	5 g.

Die erste Fraktion bis 145° wurde, wie oben beschrieben, mit Natrium in ätherischer Lösung gekocht und aufgearbeitet. Sie ergab bei erneuter Destillation unter 18 mm Druck über Natrium reines Triäthyl-p-äthylphenyl-monosilan vom $Sdp._{18}$ 117—118°.

$d_4^{18,2}$ (Vac.) = 0,8969; d_4^{20} (Vac.) = 0,8952.
$n_{H\alpha}$ = 1,50272; n_D = 1,50671; $n_{H\beta}$ = 1,51697; $n_{H\gamma}$ = 1,52583
bei 20,7°.

0,4286 g Subst.: 1,1942 g CO_2, 0,4290 g H_2O.
$C_{14}H_{24}Si$ (220,5). Ber. C 76,2; H 11,0.
Gef. C 76,0; H 11,2.

Versuch zur direkten Einführung von 2 Alkylgruppen in Siliziumtetrachlorid.

100 g $SiCl_4$ wurden mit etwa 50 ccm absolutem Äther vermischt und durch Eingießen von flüssiger Luft auf einer Temperatur von —10 bis —20° erhalten und allmählich Äthylmagnesiumbromid aus 135 g C_2H_5Br (= 2,2 Mol auf 1 Mol $SiCl_4$) mit absolutem Äther verdünnte hinzugegeben, wobei sich bei etwa —12° feste Magnesiumsalze ausschieden als Zeichen der Ersetzung von Chloratomen. Zwischendurch wurde stets wegen der durch die Reaktion stattfindenden Erwärmung von neuem mit flüssiger Luft gekühlt. Nach Beendigung des Eintragens wurde die Ätherlösung von den Magnesiumsalzen abgegossen, aus dem Rückstand bis zu einer Badtemperatur von 230° herausdestilliert und die mit dem Destillat vereinigte Ätherlösung nach Abdampfen des Äthers bei gewöhnlichem Druck mit Aufsatz fraktioniert, wobei fast alles unter 120° beim Siedepunkt des $(C_2H_5)SiCl_3$ überging. Es war also die gewünschte Reaktion der direkten Ersetzung von 2 Chloratomen nicht erfolgt.

IV. Trialkyl-phenyl-silane.

Trimethyl-phenyl-silan $(CH_3)_3Si\,C_6H_5$ und

Triäthyl-phenyl-silan $(C_2H_5)_3Si\,C_6H_5$

wurden aus Phenyl-siliziumtrichlorid und einen Überschuß der entsprechenden Alkyl-Magnesiumhalogenide (1,5fach berechnete Menge) dargestellt. Das erforderliche Methylmagnesiumbromid wurde nach einem Verfahren von Bygdén[1]) aus Methylalkohol, Kaliumbromid und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen.

Tripropyl-phenyl-silan $(C_3H_7)_3Si\,C_6H_5$.

Zu Propylmagnesiumchlorid (aus 99 g C_3H_7Cl und 32 g Magnesium) in etwa 150 ccm absolutem Äther wurden 0,3 Mol. Phenylsiliziumtrichlorid am Rückfluß zugegeben. Es trat eine mäßige Reaktion ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde 2 Stunden

[1]) Journ. f. pr. Chem. 83, 1911, 421.

auf dem Wasserbad gekocht, der Äther abdestilliert, der Rückstand 2 Stunden auf 100° erhalten, der Äther auf das erkaltete Reaktionsprodukt zurückgegeben, mit Wasser und Schwefelsäure zersetzt, wie gewöhnlich aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt im Vakuum über Natrium bei 18 mm Druck fraktioniert. Ausbeute 55 g. Farbloses Öl von schwachem Geruch.

$Sdp._{18}$ 146—147°.

d_4^{21} (Vac.) = 0,8808; d_4^{20} (Vac.) = 0,8817.

$n_{H\alpha} = 1{,}49535$; $n_D = 1{,}49905$; $n_{H\beta} = 1{,}50860$; $n_{H\gamma} = 1{,}51682$ bei 17,9°.

$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\alpha} = -0{,}00042$; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_D = -0{,}00042$; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\beta} = -0{,}00044$.

Triisobutyl-phenyl-silan $(i\,C_4H_9)_3\,Si\,C_6H_5$

wurde entsprechend der vorigen Verbindung aus 208 g $i\,C_4H_9\,Cl$, 53 g Mg, 105,5 g $C_6H_5SiCl_3$ hergestellt. Anstatt auf 100°, wurde der Rückstand von Magnesiumsalzen nach dem Abdestillieren des Äthers 3 Stunden auf 140° im Ölbad erhalten. Die systematische Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum unter 15 mm Druck ergab zwei Hauptfraktionen, die erste bei etwa 135°, die zweite bei 150—160°. Letztere lieferte bei nochmaliger Destillation über Natrium reines $(i\,C_4H_9)_3\,Si\,C_6H_5$ vom $Sdp._{15,5}$ 155—156°. Ausbeute 25 g. Farbloses, schwachriechendes Öl. Der Vorlauf, wahrscheinlich Tetraisobutyl-silan, $(i\,C_4H_9)_4\,Si$, das durch Wurtzsche Synthese entstanden war, wurde mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, um darin noch etwa vorhandene $C_6H_5\,Si\,Cl_3$-Reste durch Benzolabspaltung in das Silicol zu verwanneln. Dieses sollte dann mittels P_2O_5 in das Anhydrid verwandelt und dann vom $(i\,C_4H_9)_4\,Si$ durch Destillation getrennt werden. Leider erwies sich diese Möglichkeit zur Gewinnung des bisher noch nicht analysenrein dargestellten Tetraisobutyl-silans als unbrauchbar, da der Vorlauf sich beim Schütteln, entgegen den Literaturangaben, nach denen Tetraalkylsilane von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen werden sollen, unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzte.

$d_4^{18,3}$ (Vac.) = 0,8800; d_4^{20} (Vac.) = 0,8784.

$n_{H\alpha} = 1{,}49339$; $n_D = 1{,}49701$; $n_{H\beta} = 1{,}50614$; $n_{H\gamma} = 1{,}51389$ bei 15,6°.

Triisoamyl-phenyl-silan $(i\,C_5H_{11})_3\,Si\,C_6H_5$

wurde aus Isoamyl-magnesiumchlorid (aus 250 g Isoamylchlorid und 56 g Magnesium, 105 g Phenyl-siliziumtrichlorid) auf dieselbe Weise wie die anderen Trialkyl-phenyl-silane dargestellt. Die Reaktion

verlief träge. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abdestillieren des Äthers drei Stunden auf 150° erhalten und dann wie gewöhnlich aufgearbeitet. Die erste Vakuumdestillation unter 11 mm Druck lieferte bis 70° als Vorlauf reines Diisoamyl, dann eine einheitliche Hauptfraktion von 155—197°, die bei nochmaliger Destillation über Natrium reines Triisoamyl-phenyl-silan vom Sdp.$_{13}$ 185—186° ergab. Farbloses, schwachriechendes Öl.

d_4^{20} (Vac.) = 0,8661; $n_{H\alpha}$ = 1,48684; n_D = 1,49028;
$n_{H\beta}$ = 1,49869; $n_{H\gamma}$ = 1,50583 bei 16°.
0,1982 g Subst.: 0,5775 g CO_2, 0,2078 g H_2O.
$C_{21}H_{38}Si$ (318,6). Ber. C 79,09; H 12,02.
Gef. C 79,47; H 11,73.

Versuch zur Darstellung von Phenyl-triisobutyl-silan mittels Fittigscher Synthese.

Zu 50 g Natriumpulver in etwa 200 ccm absolutem Äther, mit etwas Essigester als Katalysator, wurde am Rückfluß das mit etwas absolutem Äther verdünnte Gemisch von 50 g $C_6H_5SiCl_3$ und 65,5 g Isobutylchlorid langsam zugegeben, wobei eine lebhafte Reaktion eintrat. Nach 2stündigem Kochen wurde vom überschüssigen Natrium und den ausgeschiedenen Natriumsalzen abfiltriert, der Rückstand mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherlösungen des Reaktionsproduktes zur Zersetzung etwaiger Natriumspuren mit etwas Methylalkohol versetzt, dann mit H_2O gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abdestilliert und unter 14 mm Druck im Vakuum zweimal fraktioniert, wobei eine sehr geringe Menge eines bei 146—147° siedenden Öles erhalten wurde, das in bezug auf die physikalischen Konstanten wesentliche Abweichungen gegenüber dem mittels Grignardscher Reaktion dargestellten Triisobutyl-phenyl-silan zeigte und einen aus diesen berechneten, viel zu kleinen Wert für die Atomrefraktion des Siliziums, der gerade bei dieser Verbindung wegen der Exaltation durch die Phenylgruppe relativ groß sein muß.

V. Silicole.

Trimethylsilicol $(CH_3)_3SiOH$.

29 g $(CH_3)_3SiC_6H_5$ wurden im Rohr etwa 6 Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 130° erhitzt. Dann wurde die Ölschicht von der wässerigen, die Salzsäure enthaltenden Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und direkt bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, wobei bis 105° 16,5 g übergingen. Es blieben 6,5 g über 105° siedender Rückstand, der bei weiterer Destillation keinen einheitlichen

Siedepunkt lieferte. Die erste, das Silicol und das abgespaltene Benzol enthaltende Fraktion wurde zur Beseitigung des Benzols unter starker Kühlung durch mit flüssiger Luft auf tiefer Temperatur erhaltenen Methylalkohol in konzentrierte Schwefelsäure gegossen, wobei eine Lösung des Silicols eintrat, während das Benzol größtenteils als gesonderte obere Schicht zurückblieb. Die das Silicol enthaltende, konzentrierte Schwefelsäure wurde nun vorsichtig mit Wasser verdünnt, die sich wieder abscheidende Ölschicht mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlichem Druck destilliert, wo bei etwa 100° ein uneinheitliches Gemisch, wahrscheinlich durch die Schwefelsäure gebildetes Oxyd des Trimethylsilicols nebst etwas Benzol überging.

Die Gewinnung von Triäthylsilicol $(C_2H_5)_3SiOH$

erfolgte entsprechend der schon beschriebenen Darstellung aus Triäthyl-silyl-äthanol durch Abspaltung der Phenylgruppe vom Triäthyl-phenyl-silan.

Tripropylsilicol $(C_3H_7)_3SiOH$

wurde analog dem Triäthylsilicol aus $(C_3H_7)_3SiC_6H_5$ erhalten. Farbloses menthol- oder kampferartig riechendes Öl, das beim Stehen sofort Wasser abspaltet.

$Sdp._{13,5}$ 90—91°.

$n_{H\alpha} = 1{,}44329$; $n_D = 1{,}44583$; $n_{H\beta} = 1{,}45213$; $n_{H\gamma} = 1{,}45729$ bei 15,3°.

VI. Verbindungen mit SiO-Metallbindung.

Darstellung des erforderlichen Triäthyl-zinnchlorids $(C_2H_5)_3SnCl$.

Zu Tetraäthyl-zinn in dem etwa 3fachen Volumen Essigester wurde die berechnete Menge Brom in dem 10fachen Volumen Essigester langsam unter Kühlung zugegeben, wobei das Brom augenblicklich absorbiert wurde. Nach dem Abdestillieren des Essigesters wurde das Reaktionsprodukt mit Äther verdünnt, mit 30%iger KOH geschüttelt, das ausfallende Diäthyl-zinn-dihydroxyd abfiltriert, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser gewaschen, über Kalziumchlorid getrocknet und destilliert.

Triäthyl-silyl-triäthyl-zinnoxyd $(C_2H_5)_3SiOSn(C_2H_5)_3$.

16 g $(C_2H_5)_3SiOH$ wurden in Lösung von absolutem Äther mit der 1,5fach berechneten Menge Natriumpulver in $(C_2H_5)_3SiONa$ verwandelt, vom überschüssigen Natrium abgegossen und das $(C_2H_5)_3SnCl$ mit etwa absolutem Äther verdünnt und zugegeben. Schon beim ersten Tropfen des $(C_2H_5)_3SnCl$ trat sofort Ausschei-

dung von NaCl ein. Zum Schluß bestand der Inhalt des Kolbens aus einem dicken Brei infolge des abgeschiedenen Kochsalzes. Es wurde nun möglichst schnell, unter Vermeidung jeglicher Feuchtigkeit, vom Kochsalz abfiltriert, vom Filtrat der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei schon bei der ersten Destillation unter 13 mm fast alles ohne Rückstand zwischen 120 und 130° überging. Durch nochmalige Destillation der Hauptfraktion wurde dann analysenreines $(C_2H_5)_3SiOSn(C_2H_5)_3$ vom Sdp.$_{13}$ 127,5—128° erhalten. Farbloses Öl vom Geruch der Zinnalkyle. Ausbeute 31,5 g.

$d_4^{17,7}$ (Vac.) = 1,1213; d_4^{20} (Vac.) = 1,1192.
$n_{H\alpha}$ = 1,46423; n_D = 1,46739; $n_{H\beta}$ = 1,47507; $n_{H\gamma}$ = 1,48147 bei 15,7°.

0,2151 g Sbst.: 0,3399 g CO_2; 0,1670 g H_2O.
$C_{12}H_{30}OSiSn$ (337,5). Ber. C 42,66; H 8,96.
Gef. C 43,09; H 8,69.

Triäthyl-silyl-triäthyl-bleioxyd $(C_2H_5)_3SiOPb(C_2H_5)_3$.

Das erforderliche Triäthyl-bleibromid wurde nach dem Verfahren von Grüttner und Krause[1]) dargestellt.

Zu Triäthyl-silicolnatrium aus 23 g $(C_2H_5)_3SiOH$ in absolutem Äther wurden 25 g $(C_2H_5)_3PbBr$ in absolutem Äther gelöst hinzugegeben, wobei Natriumbromidausscheidung eintrat. Das Triäthylsilicolnatrium wurde in so großem Überschuß angewandt, um mit absoluter Sicherheit alles $(C_2H_5)_3PbBr$ in Reaktion zu bringen, da überschüssiges $(C_2H_5)_3PbBr$ sich bei der Destillation erfahrungsgemäß nur mit der größten Schwierigkeit vom Reaktionsprodukt trennen läßt. Da die entstehende Verbindung ganz besonders leicht zersetzlich ist, wurde sogleich, ohne zu filtrieren, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum unter 13,5 mm Druck fraktioniert, wobei ohne eigentlichen Siedepunkt bis etwa 140° ein großer Vorlauf überging; dann folgte die das Reaktionsprodukt enthaltende Hauptfraktion von 144—146°. Die Ausbeute war äußerst gering im Vergleich zur Zinnverbindung. Das $(C_2H_5)_3SiOPb(C_2H_5)_3$ ist ein farbloses Öl vom charakteristischen Geruch der Bleialkyle, das sofort beim geringsten Zutritt von Luft und Feuchtigkeit weiße Flocken von Bleihydroxyd abscheidet.

Sdp.$_{13,5}$ 144—146°.
$d_4^{20,6}$ (Vac.) = 1,4219; d_4^{20} (Vac.) = 1,4225.
$n_{H\alpha}$ = 1,49975; n_D = 1,50399; $n_{H\beta}$ = 1,51465 bei 18,8°.

[1]) B. 49, 1916, 1426.

Triäthyl-oxäthyl-blei $(C_2H_5)_3\,Pb\,O\,C_2H_5$.

25 g Triäthylbleibromid, in absolutem Äther gelöst, wurden zur doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Natriumalkoholat hinzugegeben, wobei sofort Ausscheidung von NaBr eintrat. Dann wurde, ohne zu filtrieren, der überschüssige Alkohol abdestilliert, der Rückstand im Vakuum unter 16 mm Druck bis 105° abdestilliert und das Destillat dann bei 14 mm Druck fraktioniert, wobei nach einem Vorlauf bis 85° eine einheitliche Fraktion von $(C_2H_5)_3\,Pb\,O\,C_2H_5$ überging. Dann mußte die Destillation wegen Bleihydroxydabscheidung unterbrochen werden. Das Triäthyl-oxäthyl-blei ist ein farbloses, sich an der Luft sofort durch Bleihydroxyd trübendes Öl vom Geruch der Bleialkyle. Die physikalischen Konstanten konnten wegen der großen Zersetzlichkeit des Körpers nicht ermittelt werden.

$Sdp._{14}$ 100—105°.

Bis[triäthyl-siloxyl]phenyl-phosphin.

$$C_6H_5P\begin{matrix}\diagup O\,Si\,(C_2H_5)_3\\ \diagdown O\,Si\,(C_2H_5)_3\end{matrix}.$$

Zu Triäthylsilicolnatrium aus 20 g Triäthylsilicol in absolutem Äther wurden 10 g Phenyl-dichlorphosphin (berechnet 13,5 g) am Rückfluß zugegeben. Es trat eine sehr stürmische Reaktion ein unter Natriumchloridabscheidung. Dann wurde vom NaCl abfiltriert, vom Filtrat der Äther abgedampft und der Rückstand unter 23 mm Druck fraktioniert, wobei nach einem geringen Vorlauf von Silicol eine einheitliche Fraktion von 116—126° überging. Dann folgte ein erheblicher Nachlauf, der größtenteils bei etwa 195° siedete. Bis[triäthyl-siloxyl]phenyl-phosphin ist ein farbloses, sich durch Zersetzung sofort trübendes Öl vom unangenehmen Geruch der Phosphine.

$Sdp._{23}$ 116—126°.

VII. Cyklohexylverbindungen des Siliziums.

Das erforderliche Cyklohexylbromid $C_6H_{11}Br$ wurde nach einem Verfahren von Freundler und Damond[1]) durch Eintropfen von 1,5 Mol. PBr_3 in 3 Mol. Cyklohexanol unter Kühlung und nachherige Zersetzung mit Wasser in etwa 60% Ausbeute analysenrein erhalten.

---

[1]) C. 05. II. 1429.

Cyklohexyl-siliziumtrichlorid $C_6H_{11}SiCl_3$.

Die Magnesiumverbindung aus 574 g $C_6H_{11}Br$ (1,2 Mol. $C_6H_{11}Br$ auf 1 Mol. $SiCl_4$) in etwa 300 ccm absolutem Äther wurde zu 500 g mit etwas absolutem Äther verdünnten $SiCl_4$ am Rückfluß hinzugegeben. Die Reaktion verlief im Vergleich zur Einwirkung des Phenyl-magnesiumbromids sehr träge und war nur durch Erwärmen in Gang zu bringen. Nach etwa zweistündiger Dauer der Reaktion, die durch langsame Abscheidung der Magnesiumsalze kenntlich war, wurde noch 4 Std. auf dem Wasserbad gekocht und dann wie gewöhnlich aufgearbeitet. Die Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum unter 18 mm Druck lieferte reines $C_6H_{11}SiCl_3$ vom $Sdp._{18}$ 102—105°. Die Vakuumdestillation bereitete wegen nachträglich ausfallender Magnesiumsalze durch starkes Schäumen erhebliche Schwierigkeiten. Das $C_6H_{11}SiCl_3$ ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Öl. Die Bestimmung der physikalischen Konstanten war wegen der starken Salzsäureabspaltung an der Luft unmöglich.

Zu überschüssigem Methylmagnesiumbromid in absolutem Äther, das nach dem oben angegebenen Verfahren Bygdéns[1]) hergestellt war, wurde unfraktioniertes, die Nachläufe enthaltendes $C_6H_{11}SiCl_3$ langsam am Rückfluß unter Kühlung hinzugegeben, wobei eine lebhafte Reaktion eintrat. Nach etwa vierstündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde das Reaktionsprodukt wie gewöhnlich aufgearbeitet. Die systematische Vakuumdestillation wurde mit Fraktionieraufsatz über Natrium ausgeführt und lieferte folgende Körper:

Cyklohexyl-trimethyl-silan $(CH_3)_3SiC_6H_{11}$.

$Sdp._{15,5}$ 105—106°; $Sdp._{760}$ 222.

$d_4^{17,0}$ (Vac.) = 0,8774; d_4^{20} (Vac.) = 0,8746.

$n_{H\alpha} = 1{,}47476$; $n_D = 1{,}47742$; $n_{H\beta} = 1{,}48395$; $n_{H\gamma} = 1{,}48936$ bei 17,8°.

Dicyklohexyl-dimethyl-silan $(C_6H_{11})_2Si(CH_3)_2$.

$Sdp._{18}$ ca. 160.

d_4 (Vac.) < 1; $n_\alpha = 1{,}48785$; $n_D = 1{,}49080$;

$n_{H\beta} = 1{,}49812$; $n_{H\gamma} = 1{,}50411$ bei 17,2°.

Tricyklohexyl-methyl-silan $(C_6H_{11})_3SiCH_3$.

$Sdp._{16}$ ca. 210.

$d_4^{16,2}$ (Vac.) = 0,9444; d_4^{20} (Vac.) = 0,9409.

$n_{H\alpha} = 1{,}51019$; $n_D = 1{,}51283$; $n_{H\beta} = 1{,}52084$ bei 16,8°.

[1]) Journ. f. pr. Chem. 1911, 83, 421.

Cyklohexyl-triäthyl-silan $C_6H_{11}Si(C_2H_5)_3$.

25 g $C_6H_{11}SiCl_3$ wurden in überschüssiges Äthylmagnesiumbromid (1,5fach ber. Menge) in etwa 150 ccm absolutem Äther eingetragen. Die Reaktion verlief langsamer als bei der entsprechenden Phenylverbindung und mußte durch Erwärmen beschleunigt werden. Nach dem Ausfallen der Magnesiumsalze wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand 2 Std. auf 100° erhalten und dann wie gewöhnlich aufgearbeitet.

Sdp.$_{15}$ 106—107°; Sdp.$_{760}$ 232°.

$d_4^{17,5}$ (Vac.) = 0,8818; d_4^{20} (Vac.) = 0,8794.

$n_{H\alpha} = 1{,}47259$; $n_D = 1{,}47507$; $n_{H\beta} = 1{,}48124$; $n_{H\gamma} = 1{,}48638$ bei 16,8°.

$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\alpha} = -0{,}00044$; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_D = -0{,}00045$; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\beta} = -0{,}00044$; $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{H\gamma} = -0{,}00047$.

Cyklohexyl-tripropyl-silan $C_6H_{11}Si(C_3H_7)_3$,

wurde analog der vorigen Verbindung aus 40,5 g C_3H_7Cl (1,5fach ber. Menge) 12,4 g Mg und 25 g $C_6H_{11}SiCl_3$ dargestellt.

Sdp.$_{15}$ 110—115°.

$d_4^{21,2}$ (Vac.) = 0,8795; d_4^{20} (Vac.) = 0,8807.

$n_{H\alpha} = 1{,}47496$; $n_D = 1{,}47747$; $n_{H\beta} = 1{,}48362$; $n_{H\gamma} = 1{,}48854$ bei 18,4°.

Versuch zur Abspaltung der Cyklohexylgruppe.

Cyklohexyl-triäthyl-silan wurde im Rohr bei 120° etwa 12 Std. lang mit rauchender Salzsäure erhitzt, und das Reaktionsprodukt wie bei der Phenylverbindung aufgearbeitet. Die Destillation im Vakuum unter 15 mm Druck ergab eine geringe Menge einer einheitlichen Fraktion (66—80°) von $(C_2H_5)_3SiOH$; der größte Teil des Reaktionsproduktes war unangegriffenes $C_6H_{11}Si(C_2H_5)_3$ vom Sdp.$_{15}$ 106—107°. Das Silicol hatte den richtigen, kampferartigen Geruch und siedete unter gewöhnlichem Druck bei etwa 150°.

Vergleich der physikalischen Konstanten und ihre Bedeutung für die Atomrefraktion des Siliziums.

Ausführliche Beobachtungen über die optischen Verhältnisse flüssiger organischer Siliziumverbindungen sind schon von Bygdén[1]) veröffentlicht worden. Es handelt sich hier hauptsächlich um Körper, in denen die 4 Chloratome des Siliziumtetrachlorids durch verschiedene aliphatische Radikale ersetzt sind. An derselben Stelle findet sich auch eine Übersicht über frühere Versuche anderer Forscher, die Atomrefraktion des Siliziums aus verschiedenen anorganischen und organischen Siliziumverbindungen zu bestimmen. Der Wert der Atomrefraktion des Siliziums ist stets aus der Lorenz-Lorentzschen Formel für die Molekularrefraktion $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$ durch Subtraktion der nach Eisenlohr neu berechneten Äquivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet. Die Gesamtergebnisse obiger Arbeiten lassen sich nun kurz dahin zusammenfassen, daß der Wert für die Atomrefraktion des Siliziums keine Konstante ist wie der des Kohlenstoffs, sondern in bestimmten Grenzen hin- und herschwankt, und zwar in den bisher bekannten organischen Verbindungen zwischen 7,0 und 7,7 für die Linie $H\alpha$ des Wasserstoffs; in anorganischen und sauerstoffhaltigen Siliziumverbindungen ist der Wert viel niedriger, für $SiCl_4$ 4,47[2]), für $Si_2O(OC_3H_7)_4$ sogar nur 3,44[2]). In Körpern, die Halogenatome und Kohlenwasserstoffradikale enthalten, liegt der Wert der Atomrefraktion für die Wasserstofflinie $H\alpha$ zwischen 4 und 7. Aus dem Vergleich mit entsprechenden Kohlenstoffverbindungen ergibt sich, daß der Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch ein Siliziumatom im Durchschnitt mit einer Exaltation von ca. 5 Einheiten begleitet ist. Eine Vergrößerung des Moleküls durch eine CH_2-Gruppe bringt gewöhnlich eine geringe Steigerung. In Verbindungen mit gleicher Summenformel hat die symmetrische den niedrigeren Wert für die Atomrefraktion. Phenylgruppen, Benzylgruppen und Doppelbindungen zweier Siliziumatome bedingen eine deutlich merkbare Steigerung. Die Atomdispersion, berechnet aus der Differenz der Werte der Atomrefraktion der Linien $H\beta$ und $H\alpha$ einerseits, $H\gamma$ und $H\alpha$ andererseits, ist geringeren Schwankungen unterworfen wie die Atomrefraktion. Es zeigen sich zwar gewisse Regelmäßigkeiten, doch nicht von so einheitlicher Art wie bei der Atomrefraktion.

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 60, 1915, 243.
[2]) Eisenlohr, Spektrochem. org. Verbg. S. 71.

Im Durchschnitt ist die Atomdispersion in aliphatischen Siliziumverbindungen konstant, etwa 0,19 für $H\beta$-$H\alpha$ und 0,30 für $H\gamma$-$H\alpha$. Die Werte fallen jedoch etwas mit steigendem Siliziumgehalt. Phenylgruppen und Siliziumdoppelbindungen bedingen ebenso wie für die Atomrefraktion eine geringe Exaltation.

Vorliegendes Material über die optischen Wirkungen des Siliziumatoms suchte ich nun auf Grund der neuen, von mir dargestellten Verbindungen zu ergänzen und weiteren Aufschluß über das wahre Volumen des Siliziumatoms zu erhalten.

Sämtliche optischen Bestimmungen wurden mit dem großen Pulfrichschen Apparat (Prisma Ic bezw. IIc) ausgeführt. Um eine Umrechnung der Brechungsexponenten auf die Temperatur des spez. Gewichts zu ermöglichen, habe ich den optischen Ausdehnungskoeffizienten einiger Siliziumkohlenwasserstoffe bestimmt und ihn sehr nahe an den gewöhnlich zur Umrechnung benutzten Faktoren[1]) gefunden. Zur Bestimmung des spez. Gewichts benutzte ich immer das gleiche Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer und angeschmolzener, 2 mm weiter Kapillare mit Millimetereinteilung über die ganze Länge. Die Molekularrefraktion der Verbindungen und die sich daraus ergebende Atomrefraktion des Siliziums wurde ebenso wie in den Arbeiten Bygdéns auf Grund der Lorenz-Lorentzschen Formel ermittelt.

Versuchsergebnisse.

1. Mit steigender Belastung des Siliziumatoms wächst der Wert der Atomrefraktion und Atomdispersion.

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta-\alpha}$
$(C_2H_5)_3SiC_6H_5$	7,59	0,31
$(C_3H_7)_3SiC_6H_5$	7,78	0,37
$(iC_5H_{11})_3SiC_6H_5$	8,07	0,38.

Ebenso in:

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta-\alpha}$
$p\text{-}BrC_6H_4Si(OCH_3)_3$ . . .	6,42	0,36
$p\text{-}BrC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$ . . .	6,49	0,37
$p\text{-}BrC_6H_4Si(OC_3H_7)_3$ . . .	6,58	0,37
$p\text{-}BrC_6H_4Si(OiC_4H_9)_3$ . . .	7,54	0,38.

2. Dagegen tritt eine deutliche Abnahme der Atomrefraktion des Siliziums ein trotz Zunahme des Molekulargewichts, in den Fällen, wo die Vergrößerung des Moleküls auf der Verlängerung

[1]) Roth und Eisenlohr, Refr. Hilfsb. S. 76.

einer Seitenkette beruht. Die Dispersion läßt in diesem Falle nur teilweise ein Sinken erkennen.

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta-\alpha}$
$(C_2H_5)_3SiC_6H_4CH(OH)CH_3$ . . .	7,42	0,29
$(C_2H_5)_3SiC_6H_4CH(OH)CH_2CH_3$ . .	7,24	0,52
$(C_2H_5)_3SiC_6H_4CH(OH)CH(CH_3)_2$ . .	7,09	0,47
$(C_2H_5)_3SiC_6H_4CH(OH)CH_2CH_2CH_3$.	6,45	0,42

Dieses Ergebnis läßt sich wie bei Kohlenstoffverbindungen mit konjugierten Systemen[1]) durch die Fernwirkung erklären, welche Seitenketten in störendem Sinne auf die durch die Konjugation bedingte Exaltation ausüben.

3. Halogenatome in am Silizium haftenden Phenylgruppen wirken durch Mehrbelastung erhöhend auf die Atomrefraktion ein; ersetzt man dagegen ein direkt am Silizium sitzendes Radikal durch Halogen, so erhält man trotz der Vergrößerung des Molekulargewichts eine Depression, da damit offenbar der anorganische Charakter der Verbindung erhöht wird.

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta-\alpha}$
C_6H_5-p-$C_6H_4C_2H_5Si(C_2H_5)_3$	7,91	0,56
C_6H_5-p-$C_6H_4BrSi(C_2H_5)_3$	8,78	0,57
Differenz	0,87.	

Ebenso in:

$(C_2H_5)_3SiC_6H_4C_2H_5$	7,39	0,42
$(C_2H_5)_3SiC_6H_4Br$[2])	8,22	0,44
Differenz	0,83.	

Hierbei bringt der Ersatz einer Äthylgruppe durch Brom im Phenylrest eine Exaltation von etwa 0,8 Einheiten hervor.

Depression beim Ersatz durch direkt gebundenes Halogen.

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta-\alpha}$
$(C_2H_5)_3SiOH$	6,25	0,14
$(C_2H_5)_3SiBr$	5,99	0,19.

Ebenso in:

(C_6H_5)-p-$(C_6H_4Br)Si(C_2H_5)_2$	8,78	0,57
(C_6H_5)-p-$(C_6H_4Br)SiCl_2$	6,42	0,52.

4. Eine Oxakylgruppe wirkt im Falle eines Ersatzes von einem am Silizium befindlichen Halogenatom weniger erhöhend ein als eine Alkylgruppe, da die Bindung von Silizium an Sauerstoff mehr anorganischen Charakter hat.

---

[1]) Eisenlohr, Spektrochem. org. Verbdg. S. 169.

[2]) B. 50, 1917, 1561.

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta-\alpha}$
(C_6H_5)-p-(C_6H_4Br) $SiCl_2$	6,42	0,52
(C_6H_5)-p-(C_6H_4Br) $Si(OC_2H_5)_2$ . . .	7,62	0,54
(C_6H_5)-p-(C_6H_4Br) $Si(C_2H_5)_2$	8,78	0,57
Ebenso in:		
p-$BrC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	6,49	0,37
p$BrC_6H_4Si(C_2H_5)_3$	8,22	0,44.

5. Phenylgruppen bedingen stets eine bedeutende Exaltation der Atomrefraktion und Atomdispersion.

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta-\alpha}$
$(C_2H_5)_3SiC_6H_4Br$	8,22	0,44
$(C_2H_5)_2C_6H_5Si(C_6H_4Br)$	8,78	0,57.
Ebenso in:		
p-$BrC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	6,49	0,37
p-$(BrC_6H_4)SiC_6H_5(OC_2H_5)_2$ . . .	7,62	0,54.

Der höchste bisher ermittelte Wert der Atomrefraktion des Siliziums ist also nach obigen Ergebnissen in einer Verbindung zu erwarten, die möglichst viele Phenylgruppen und außerdem ein schweres Halogenatom in einer der Phenylgruppen besitzt.

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta\ \alpha}$
(C_6H_5)-p-(C_6H_4Br) $Si(C_2H_5)_2$ . . .	8,78	0,57.

6. Die Cyklohexylverbindungen des Siliziums zeigen, wie von vornherein anzunehmen ist, infolge der Aufhebung der Doppelbindungen der Phenylgruppe einen kleineren Wert für die Atomrefraktion.

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta-\alpha}$
$C_6H_5Si(CH_3)_3$	7,67	0,31
$C_6H_{11}Si(CH_3)_3$	6,66	0,38
$C_6H_5Si(C_2H_5)_3$	7,52	0,31
$C_6H_{11}Si(C_2H_5)_3$	5,70	0,09
$C_6H_5Si(C_3H_7)_3$	7,78	0,40
$C_6H_{11}Si(C_3H_7)_3$	5,62	0,09.

Bei obigen Verbindungen ist auffallend, daß die Methylphenyl-verbindung, wie auch die Cyklohexyl-methyl-verbindung einen höheren Wert zeigen, als die entsprechenden Äthylverbindungen. Die Propylverbindung dagegen hat im Tripropyl-phenyl-silan einen höheren Wert als im Triäthyl-phenyl-silan, wie mit dem steigenden Molekulargewicht auch zu erwarten ist; dagegen zeigt das Cyklohexyl-tripropyl-silan einen noch niedrigeren Wert der Atomrefraktion

wie das Cyklohexyl-triäthyl-silan, so daß sich das auffallende Resultat ergibt, daß die Cyklohexyl-silylverbindungen mit steigendem Molekulargewicht fallende Werte der Atomrefraktion bilden:

	$AR_{H\alpha}$	$AD_{\beta-\alpha}$
$C_6H_{11}Si(CH_3)_3$ . . .	6,66	0,38
$C_6H_{11}Si(C_2H_5)_3$ . .	5,70	0,09
$C_6H_{11}Si(C_3H_7)_3$ . .	5,62	0,09

Bemerkenswert ist ferner die äußerst kleine Atomdispersion in den beiden letzten Verbindungen, während dagegen im Cyklohexyl-trimethyl-silan der Dispersionswert größer ist als in der entsprechenden Phenylverbindung. Einen Aufschluß über diese merkwürdigen Verhältnisse könnte erst ein größeres Versuchsmaterial erbringen, doch läßt sich immerhin schon jetzt vermuten, daß ein hydrierter Benzolring in organischen Siliziumverbindungen eine „Störung“ verursacht in um so höherem Maße, als das Siliziumatom belastet wird.

7. Besonders interessant sind die optischen Verhältnisse in den Verbindungen, die ein Metallatom enthalten, das mit dem Siliziumatom durch Sauerstoff verbunden ist. Für das Triäthyl-silyl-triäthyl-zinnoxyd $(C_2H_5)_3SiOSn(C_2H_5)_3$ ergibt sich als Summe der Atomrefraktionen vom Silizium und Zinn durch Abzug der Äquivalente für Kohlenstoff, Wasserstoff und Äthersauerstoff von der Molekularrefraktion der Wert 19,59. Nimmt man hierin den Wert für die Atomrefraktion des Siliziums als ca. 6,5 an in Analogie zu anderen sauerstoffhaltigen Siliziumverbindungen — es gelang mir leider nicht, das Triäthyl-oxäthyl-silan darzustellen und hieraus den richtigen Wert der Atomrefraktion des Siliziums bei Sauerstoffbindung zu ermitteln — so bleibt als Rest der Wert 13 für die Atomrefraktion des Zinns übrig, was gut mit dem bisher aus anderen organischen Zinnverbindungen ermittelten Wert übereinstimmt.

Ähnlich ist es beim Triäthyl-silyl-triäthyl-bleioxyd $(C_2H_5)_3SiOPb(C_2H_5)_3$. Hier erhält man aus den experimentell ermittelten physikalischen Konstanten für die Summe der Atomrefraktionen vom Silizium und Blei 24,5. Zieht man wiederum 6,5 ab als Äquivalent für Silizium, so bleibt für die Atomrefraktion des Bleies 18 übrig, ein Wert, der ausgezeichnet mit dem anderer organischer Bleiverbindungen übereinstimmt. Man erhält so aus diesen beiden neuen Körpern das wichtige Ergebnis, daß sich die Atomrefraktionen für Silizium und ein Metallatom einfach addieren, wie andere Äquivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff; d. h. die Atomvolumina von Silizium und einem anderen Metallatom behalten in einem gemeinsamen Molekül ihre ursprüngliche Größe.

Zum Schluß lasse ich eine Tabelle folgen, die eine Übersicht der dargestellten neuen Siliziumverbindungen gibt, deren Konstanten ermittelt wurden. Die Verbindungen sind nach steigenden Kohlenstoffatomen angeordnet. Der Brechungsexponent und der Siedepunkt wachsen in homologen Verbindungen mit steigendem Molekulargewicht. Besonders hohen Siedepunkt und großes Brechungsvermögen haben Substanzen mit Phenylgruppen und Halogenatomen wegen des hohen Molekulargewichtes, wie das Phenyl-p-bromphenyl-siliziumdichlorid (C_6H_5)-p-$(C_6H_4Br)SiCl_2$, das symm. Bis[äthoxy-phenyl-p-bromphenyl]disiloxan $[(C_6H_5)$-p-$(C_6H_4Br)Si(OC_2H_5)]_2O$ und das Diäthyl-phenyl-p-bromphenyl-monosilan (C_6H_5)-p-$(C_6H_4Br)Si(C_2H_5)_2$. Am kleinsten ist der Brechungsexponent im Triäthylsilicol $(C_2H_5)_3SiOH$, das von den aufgeführten Verbindungen das niedrigste Molekulargewicht besitzt. Die Gesetzmäßigkeiten der Dispersion gehen annähernd parallel mit denen der Brechungsexponenten.

Vorliegende Ergebnisse über die Atomrefraktion des Siliziums zusammen mit den Resultaten Bygdéns und anderer Forscher lassen trotz mancher Unstimmigkeiten, besonders in bezug auf die Dispersion, doch immerhin schon wichtige Gesetzmäßigkeiten erkennen, die ein wachsendes Versuchsmaterial weiter ausbauen wird, so daß es zu hoffen ist, daß die noch in den Anfängen steckende Lehre von der Atomstruktur mit der Zeit durch möglichst zahlreiche Arbeiten auf ähnlichen Gebieten zu sicheren Normalwerten der Atomrefraktion eines jeden Elementes in seinen verschiedenen Verbindungen gelangt, die dann zur optischen Analyse und zur Identifikation neuer unbekannter Verbindungen dienen können. Mit diesen Werten, die ein Maß für das Volumen des Atoms geben, und den bekannten Atomgewichten müßte es dann ferner gelingen, experimentell den Nachweis zu erbringen für den axiomatisch feststehenden Satz, daß das spezifische Gewicht aller Elemente gleich ist. So ist es also von besonderer Wichtigkeit, durch die Atomrefraktion auf chemischem Wege zur weiteren Erforschung des Baues der Atome beizutragen, ebenso wie man jetzt schon auf physikalischem Gebiet durch das Atommodell von Rutherford mit der sich daran schließenden Kernladungstheorie und das Bohrsche Atommodell zu weitgehenden Aufschlüssen über das Wesen eines Atoms gelangt ist; vermag doch das Bohrsche Modell mittels der Quantentheorie in staunenerregender Weise die physikalischen Eigenschaften eines Atoms, die durch die Eigenschwingungen bedingte Serienemission, fast restlos zu erklären.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin in der Zeit vom Dezember 1917 bis Juni 1918 auf Anregung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. G. Grüttner ausgeführt.

Für die zahllosen Ratschläge und Unterstützungen, die mir Herr Dr. G. Grüttner bei meiner Arbeit ständig hat zuteil werden lassen, werde ich ihm, den der Tod allzufrüh dahingerafft hat, immer dankbar sein.

Ebenso gedenke ich mit Dankbarkeit der freundlichen Teilnahme und des weitgehenden Entgegenkommens, die meine Arbeiten bei dem Leiter des Laboratoriums, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. K. A. Hofmann, jederzeit gefunden haben.

Nr.	Verbindung	Mol.-Gew.	Konstitution	Sdp.	$d_4^{20.0}$ vac.	$n_{H\alpha}^{20,0°}$	$n_D^{20,0°}$	$n_\beta - n_\alpha$	$n_\gamma - n_\alpha$
1	$C_6H_{16}OSi$	132,4	$(C_2H_5)_3SiOH$	16,5 mm 70,5	0,8647	1,43246	1,43489	0,00825	0,01282
2	$C_6H_{15}SiBr$	195,3	$(C_2H_5)_3SiBr$	24 mm 66,5	1,1766	1,46213	1,46516	0,01045	0,01671
3	$C_9H_{20}Si$	156,5	$C_6H_{11}Si(CH_3)_3$	15,5 mm 105—106	0,8746	1,47399	1,47645	0,00920	0,01461
4	$C_9H_{22}OSi$	174,5	$(C_3H_7)_3SiOH$	13,5 mm 90—91	—	1,44122	1,44376	0,00885	0,01401
5	$C_9H_{13}O_3BrSi$	277,3	$p\text{-}BrC_6H_4Si(OCH_3)_3$	13,5 mm 136	1,3493	1,50644	1,51063	0,01505	—
6	$C_{12}H_{26}Si$	198,5	$C_6H_{11}Si(C_2H_5)_3$	15 mm 106—107	0,8794	1,47118	1,47366	0,00865	0,01379
7	$C_{12}H_{10}Cl_2Si$	253,3	$(C_6H_5)_2SiCl_2$	16 mm 172—176	1,2273	1,57647	1,58226	0,02060	0,03364
8	$C_{12}H_9BrCl_2Si$	332,2	$C_6H_5\text{-}p\text{-}C_6H_4BrSiCl_2$	14 mm 199—200	1,5005	1,60250	1,60877	0,02237	0,03659
9	$C_{12}H_{19}O_3BrSi$	319,4	$p\text{-}BrC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	12 mm 149—150	1,2244	1,48670	1,49045	0,01334	—
10	$C_{12}H_{30}OSiSn$	337,5	$(C_2H_5)_3SiOSn(C_2H_5)_3$	13 mm 127,5—128	1,1192	1,46234	1,46550	0,01083	0,01724
11	$C_{12}H_{30}OSiPb$	425,6	$(C_2H_5)_3SiOPb(C_2H_5)_3$	13,5 mm 144—146	1,4225	1,49922	1,50346	0,01490	—
12	$C_{14}H_{24}Si$	220,5	$(C_2H_5)_3SiC_6H_4C_2H_5$	18 mm 117—118	0,8952	1,50303	1,50702	0,01424	0,02310
13	$C_{14}H_{28}Si$	224,5	$(C_6H_{11})_2Si(CH_3)_2$	18 mm ca. 160	< 1	1,48618	1,48913	0,01027	0,01627
14	$C_{14}H_{24}OSi$	236,5	$(C_2H_5)_3SiC_6H_4CH(OH)CH_3$	14,5 mm 173—174	0,9596	1,51281	1,51699	0,01481	0,02406

15	$C_{15}H_{26}Si$	234,5	$(C_3H_7)_3SiC_6H_5$	18 mm 146—147	0,8817	1,49447	1,49817	0,01324	0,02147
16	$C_{15}H_{32}Si$	240,6	$(C_6H_{11})Si(C_3H_7)_3$	15 mm 110—115	0,8807	1,47426	1,47677	0,00866	0,01358
17	$C_{15}H_{26}OSi$	250,5	$(C_2H_5)_2SiC_6H_4CH(OH)CH_2CH_3$	16,5 mm 175—185	0,9575	1,51155	1,51573	0,01491	—
18	$C_{15}H_{25}O_3BrSi$	361,4	$p\text{-}BrC_6H_4Si(OC_3H_7)_3$	14 mm 175—176	1,1553	1,47994	1,48347	0,01242	0,01985
19	$C_{16}H_{28}OSi$	264,5	$(C_2H_5)_3SiC_6H_4CH(OH)CH_2CH_2CH_3$	21 mm 199—201	0,9490	1,50228	1,50609	0,01364	—
20	$C_{16}H_{28}OSi$	264,5	$(C_2H_5)_3SiC_6H_4CH(OH)CH\begin{pmatrix}CH_3\\CH_3\end{pmatrix}$	18 mm 190—192	0,9512	1,50785	1,51117	0,01411	—
21	$C_{16}H_{19}BrSi$	319,4	$(C_6H_5)\text{-}p\text{-}C_6H_4BrSi(C_2H_5)_2$	13,5 mm 203—205	1,2153	1,57702	1,58259	0,01987	0,03241
22	$C_{16}H_{19}O_2BrSi$	351,4	$C_6H_5\text{-}p\text{-}C_6H_4BrSi(OC_2H_5)_2$	17 mm 201	1,2488	1,54490	1,54996	0,01797	0,02942
23	$C_{18}H_{24}Si$	268,5	$C_6H_5\text{-}p\text{-}C_2H_5C_6H_4Si(C_2H_5)_2$	14 mm 169—170	0,9831	1,55575	1,56048	0,01843	0,02998
24	$C_{18}H_{32}Si$	276,6	$(iC_4H_9)_3SiC_6H_5$	15,5 mm 155—156	0,8784	1,49145	1,49507	0,01275	0,02049
25	$C_{18}H_{34}Si_2$	306,9	$(C_2H_5)_3SiC_6H_4Si(C_2H_5)_3$	16,5 mm 195—196	0,8967	1,50370	1,50757	0,01390	0,02233
26	$C_{18}H_{31}O_3BrSi$	403,5	$p\text{-}BrC_6H_4Si(OiC_4H_9)_3$	14 mm 190—191	1,0923	1,47307	1,47641	0,01167	0,01893
27	$C_{19}H_{36}Si$	292,6	$(C_6H_{11})_3SiCH_3$	16 mm ca. 210	0,9409	1,50878	1,51142	0,01065	—
28	$C_{21}H_{38}Si$	318,6	$C_6H_5Si(iC_5H_{11})_3$	13 mm 185—186	0,8661	1,48508	1,48852	0,01185	0,01899
29	$C_{28}H_{28}O_3Br_2Si_2$	628,7	$[C_6H_5\text{-}p\text{-}C_6H_4BrSiOC_2H_5]_2O$	20 mm 317—318	1,3369	1,57805	1,58375	0,02028	0,03279

Lebenslauf.

Ich, Marie, Caroline, Marianne Cauer, Tochter des Professors an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin, Geheimen Baurats Wilhelm Cauer und seiner Ehefrau Marie geb. Koch, bin geboren am 17. September 1894 zu Altona a. d. Elbe. Evangelischer Konfession, besuchte ich die Privatschule von Frl. Johanna Schmidt in Westend-Berlin, dann die städt. Auguste-Viktoriaschule zu Charlottenburg und die sich daran anschließende Studienanstalt realgymnasialer Richtung, an der ich Ostern 1913 die Reifeprüfung bestand. Von Ostern 1913 ab studierte ich an der Universität Berlin Chemie, Physik und Mathematik, bestand im Januar 1916 das Verbandsexamen und im November 1917 das Staatsexamen für das höhere Lehramt in Preußen mit Chemie und Physik für die erste Stufe, Mathematik für die zweite. Die Promotionsprüfung legte ich ab am 25. Juli 1918.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Bickel, Cassirer, Dessoir, Förster, Gabriel, Grunmach, Grüttner(†), Großmann, Haberlandt, Hofmann, Hirschwald, Knopp, Krigar-Menzel, Lampe(†), Loewenherz, Miethe, Nernst, Pilger, Planck, Reisenegger, Riehl, Rothe, Rubens, Rupp, F. J. Schmidt, Warburg, Wehnelt, Weinstein, Zimmermann.

Ihnen allen meinen herzlichen Dank.